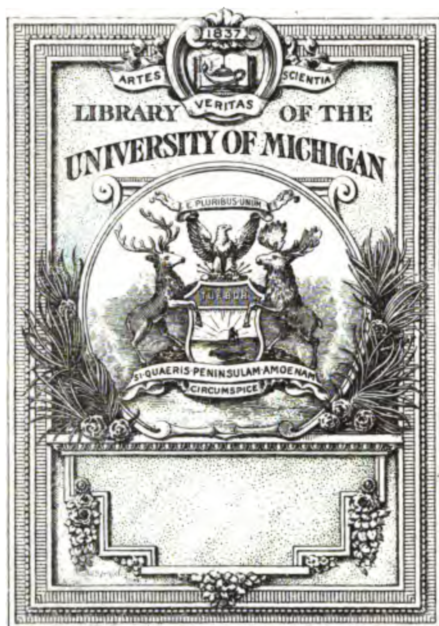

1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

LEITFADEN

in das Studium der

CHEMISCHEN REACTIONEN

und zur

QUALITATIVEN ANALYSE.

Von

Dr. EDMUND DRECHSEL

a. o. Professor der Medicin und Vorstand der chemischen Abtheilung des Physiologischen Instituts der Universität Leipzig.

Zweite umgearbeitete und stark vermehrte Auflage.

Mit einer Spektraltafel.



LEIPZIG

JOHANN AMBROSIUS BARTH.

1888.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Vorwort zur ersten Auflage.

In vorliegendem „Leitfaden“ habe ich mich bemüht, dem Studirenden Alles an die Hand zu geben, was demselben behufs klaren Verständnisses der chemischen Vorgänge von Nutzen sein kann; ich habe mich eben deshalb nicht darauf beschränkt, die Reactionen durch Gleichungen auszudrücken, sondern habe eine möglichst kurze Entwicklung der wichtigsten, die Grundlagen unserer heutigen theoretischen Anschauungen bildenden Begriffe vorausgeschickt. Die rationellen Formeln habe ich bei Aufstellung der Gleichungen gewählt, um dem Studirenden einen Anhaltspunkt zu geben für die Vorstellung, welche er sich von dem inneren Hergange bei der chemischen Reaction bilden muss.

Leipzig, den 24. Februar 1874.

Dr. E. Drechsel.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Bei der Bearbeitung der neuen Auflage des vorliegenden Leitfadens haben mich im Allgemeinen dieselben Gesichtspunkte geleitet wie bei der ersten. Da sich mir aber bei Benutzung dieser das Fehlen einer Anleitung zur wirklichen Analyse als empfindlicher Uebelstand bemerklich gemacht hat, so habe ich, im Einverständnisse mit dem Herrn Verleger, den ursprünglichen Plan entsprechend erweitert, die erwähnte Lücke ausgefüllt, und das Ganze zu einer kurzen Anleitung zur qualitativen Analyse umgestaltet und vervollständigt.

Dieselbe unterscheidet sich von ähnlichen Werkchen wesentlich dadurch, dass sie dem Anfänger Vieles bietet, was ihm für das klare Verständniss der beobachteten Reactionen zu wissen nützlich ist, was er aber sonst nur in grösseren Werken findet; ein weiterer Unterschied besteht darin, dass hier die Schwermetalle an die Spitze gestellt sind, weil der Anfänger an ihren Lösungen viel mehr und viel auffallendere Reactionen beobachten muss, als an den Lösungen der Leichtmetalle. Die in der ersten Auflage benutzte Nomenclatur habe ich auch jetzt beibehalten, indessen da, wo es behufs Einführung des Anfängers in das weite Gebiet der chemischen Synonymik nützlich schien, die neuerlich viel gebrauchten Bezeichnungen, wie z. B. Ferro- und Ferri-verbindungen statt Eisenoxydul- und Eisenoxydverbindungen, beigefügt. Beiläufig will ich hierzu bemerken, dass diese und andere neue Benennungen meines Erachtens keinen wesentlichen Vorzug vor den alten haben; die Namen „kohlensaures Natrium", „Kupferhydroxyd" z. B. erwecken bei dem Anfänger gewiss keine richtigeren Vorstellungen von der Zusammensetzung der Verbindungen Na_2CO_3 und CuH_2O_2 als die alten „kohlensaures Natron" und „Kupferoxydhydrat". Strenge Consequenz bis zum Aeussersten lässt sich zudem der neueren Bezeichnungsart glücklicherweise auch nicht nachrühmen, denn man bekömmt wohl hin und wieder einmal „Baryumwasser" zu lesen, aber bis zum „Hydriumhydroxyd" für „Wasser" hat sich bisher noch niemand verstiegen. — Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich bei dieser Neubearbeitung eine Anzahl Bemerkungen, welche Herr Dr. N. F. Merrill der von ihm herausgegebenen englischen Uebersetzung (New-York, 1880) der ersten Auflage beigefügt hat, soweit es mir zweckmässig erschien, berücksichtigt habe.

Leipzig, im März 1888.

E. Drechsel.

Inhaltsverzeichniss.

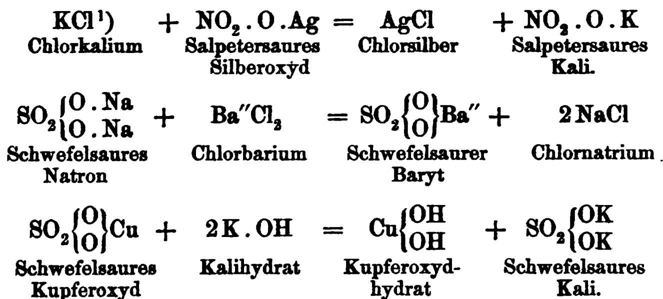
Molekül, Atom. — Reaction.

Wenn wir einen zusammengesetzten Körper mechanisch theilen, so erhalten wir stets nur Theilchen, denen dieselbe Zusammensetzung und dieselben andern Eigenschaften zukommen wie dem ursprünglichen Ganzen. In der Idee können wir diese Theilung bis zur Grenze fortsetzen, d. h. bis zu dem Punkte, wo wir bei weiterer Theilung nicht mehr gleichartige Spaltungsstücke erhalten: diese Theilung lässt sich aber nicht mehr auf mechanischem, sondern nur auf chemischem Wege bewerkstelligen. Nehmen wir z. B. Quecksilberoxyd und zerreiben dasselbe so fein als nur immer möglich, so werden wir doch bei der Betrachtung des Pulvers unter dem Mikroskop nur lauter gleichartige Theilchen wahrnehmen; erhitzen wir es dagegen genügend stark, so bemerken wir plötzlich. dass das Quecksilberoxyd verschwindet und an seiner Statt 2 Körper erscheinen, Quecksilber und Sauerstoff. Es muss sich folglich das Quecksilberoxyd in diese beiden Stoffe gespalten haben, und zwar jedes kleinste Theilchen für sich, und diese beiden Stoffe müssen auch vorher in jedem kleinsten Theilchen des als Quecksilberoxyd bezeichneten Körpers enthalten gewesen sein. Diese kleinsten Massetheilchen, welche sich also nicht mehr mechanisch sondern nur chemisch spalten lassen und dann in ungleichartige Spaltungsstücke zerfallen, nennt man *Moleküle* (oder physikalische Atome), ihre Spaltungsstücke aber *Atome* (chemische), wenn dieselben einfach, und *Atomgruppen* oder *Radikale* (zusammengesetzte), wenn dieselben wieder zusammengesetzt sind. Die einfachen Atome sind durch keine, weder chemische noch physikalische Mittel spaltbar. Durch gewisse Thatsachen sind wir genöthigt anzunehmen, dass auch die kleinsten Massetheilchen oder Moleküle einfacher Körper, d. h. solcher, die sich auf keinerlei Weise in ungleichartige Componenten spalten lassen, in den meisten Fällen aus wenigstens 2, aber unter sich gleichartigen Atomen bestehen. Es leuchtet ein, dass die gebräuchliche Definition von Molekül als „kleinste Menge einer Substanz, welche im freien Zustande be-

stehen kann“, mit der oben gegebenen völlig übereinstimmt und sich nur durch die Art der Ableitung unterscheidet.

Diese Moleküle sind es nun, zwischen denen und durch deren gegenseitige Einwirkung die Erscheinung hervorgerufen wird, welche wir mit dem Namen: *chemischer Process*, *Reaction* im Allgemeinen bezeichnen. Untersuchen wir die Zusammensetzung sowohl derjenigen Moleküle, welche vor dem Eintritt des chemischen Processes vorhanden waren, als auch der neugebildeten, nach Vollendung der Reaction vorgefundenen, und vergleichen wir die hierbei erhaltenen Resultate, so finden wir, dass der chemische Process, die Reaction zwischen den verschiedenartigen Molekülen einfach darin besteht, dass die die Moleküle bildenden Atome, resp. Atomgruppen oder Radikale sich trennen und sich dann wieder zu neuen anders zusammengesetzten Molekülen vereinigen, sowie dass hierbei die Summe aller an der Reaction theilnehmenden Atome nicht geändert wird, während die Anzahl der Moleküle vor der Reaction eine andere sein kann als nachher. Je nach den durch die Reaction hervorgerufenen Veränderungen in der Zusammensetzung der vorhandenen Moleküle kann man folgende Arten chemischer Processe unterscheiden:

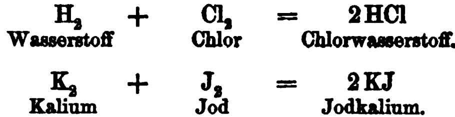
1) *Doppelte* oder *Wechselzersetzung*, gegenseitiger Austausch zweier Atome, resp. Atomgruppen; hierher gehören z. B. folgende Reactionen:



KCl[1]	$+$	$NO_2.O.Ag$	$=$	$AgCl$	$+$	$NO_2.O.K$
Chlorkalium		Salpetersaures Silberoxyd		Chlorsilber		Salpetersaures Kali.
$SO_2\begin{cases}O.Na\\O.Na\end{cases}$	$+$	$Ba''Cl_2$	$=$	$SO_2\begin{Bmatrix}O\\O\end{Bmatrix}Ba''$	$+$	$2NaCl$
Schwefelsaures Natron		Chlorbarium		Schwefelsaurer Baryt		Chlornatrium.
$SO_2\begin{Bmatrix}O\\O\end{Bmatrix}Cu$	$+$	$2K.OH$	$=$	$Cu\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	$+$	$SO_2\begin{cases}OK\\OK\end{cases}$
Schwefelsaures Kupferoxyd		Kalihydrat		Kupferoxydhydrat		Schwefelsaures Kali.

[1]) Die in den Gleichungen benutzten Formeln drücken Molekulargewichte aus, wobei nur zu beachten ist, dass in den Fällen, wo dasselbe bisher weder direct noch indirect bestimmt werden konnte, stets die einfachste Formel angenommen ist. Nur an einigen Stellen wird der besseren Uebersichtlichkeit wegen eine einfachere Formel anstatt der complicirteren Molekularformel benutzt werden, z. B. $SnCl_2$ statt $\begin{pmatrix}Sn\\ \| \\ Sn\end{pmatrix}^{IV}\begin{matrix}Cl_2\\Cl_2\end{matrix}$, oder $Fe\begin{Bmatrix}O\\O\end{Bmatrix}SO_2$ statt $\begin{pmatrix}Fe^{IV}\begin{Bmatrix}O\\O\end{Bmatrix}SO_2\\ \| \\ Fe^{IV}\begin{Bmatrix}O\\O\end{Bmatrix}SO_2\end{pmatrix}$ u. s. w.

Hierher gehören auch die directen Verbindungen je zweier Elemente, also Processe, die sich eigentlich als einfache Additionen darstellen und demgemäss früher auch als solche betrachtet wurden, z. B.:



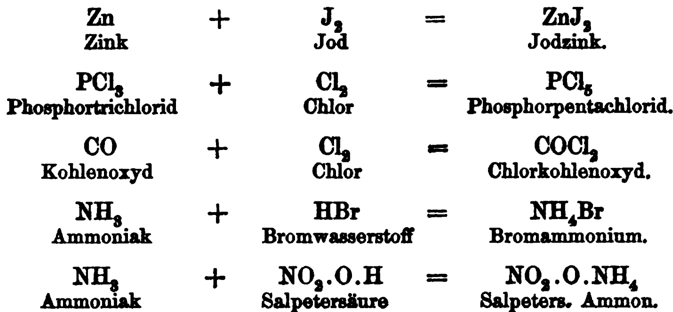
H_2	+	Cl_2	=	$2HCl$
Wasserstoff		Chlor		Chlorwasserstoff.
K_2	+	J_2	=	$2KJ$
Kalium		Jod		Jodkalium.

2) *Einfache Addition:* directe Vereinigung zweier oder mehrerer Moleküle zu einem einzigen, ohne gleichzeitige Spaltung eines oder mehrerer derselben, wird nur äusserst selten beobachtet, z. B.:



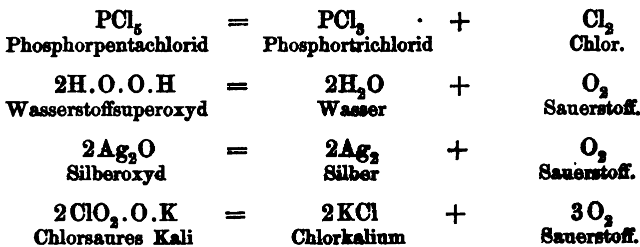
$B(CH_3)_3$	+	NH_3	=	$(CH_3)_3B.NH_3$
Bortrimethyl		Ammoniak		Bortrimethylammoniak.

3) *Addition unter gleichzeitiger Spaltung eines oder mehrerer Moleküle;* hierher gehören einige Oxydationsprocesse und directe Vereinigungen; die Anzahl der vorhandenen Moleküle ist nach der Reaction kleiner geworden; z. B.:

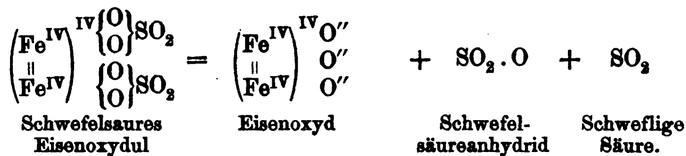


Zn	+	J_2	=	ZnJ_2
Zink		Jod		Jodzink.
PCl_3	+	Cl_2	=	PCl_5
Phosphortrichlorid		Chlor		Phosphorpentachlorid.
CO	+	Cl_2	=	$COCl_2$
Kohlenoxyd		Chlor		Chlorkohlenoxyd.
NH_3	+	HBr	=	NH_4Br
Ammoniak		Bromwasserstoff		Bromammonium.
NH_3	+	$NO_2.O.H$	=	$NO_2.O.NH_4$
Ammoniak		Salpetersäure		Salpeters. Ammon.

4) *Einfache Spaltung* eines oder mehrerer Moleküle in zwei oder mehrere, z. B.:



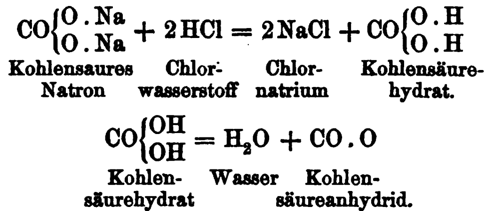
PCl_5	=	PCl_3	+	Cl_2
Phosphorpentachlorid		Phosphortrichlorid		Chlor.
$2H.O.O.H$	=	$2H_2O$	+	O_2
Wasserstoffsuperoxyd		Wasser		Sauerstoff.
$2Ag_2O$	=	$2Ag_2$	+	O_2
Silberoxyd		Silber		Sauerstoff.
$2ClO_2.O.K$	=	$2KCl$	+	$3O_2$
Chlorsaures Kali		Chlorkalium		Sauerstoff.



$$\begin{pmatrix} Fe^{IV} \\ \| \\ Fe^{IV} \end{pmatrix} \begin{matrix} {}^{IV}\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} SO_2 \\ \left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} SO_2 \end{matrix} = \begin{pmatrix} Fe^{IV} \\ \| \\ Fe^{IV} \end{pmatrix} \begin{matrix} {}^{IV}O'' \\ O'' \\ O'' \end{matrix} + SO_2 . O + SO_2$$

Schwefelsaures Eisenoxydul — Eisenoxyd — Schwefelsäureanhydrid — Schweflige Säure.

Hierher gehört auch der Fall, wenn ein durch Wechselzersetzung neu entstandenes Molekül sofort wieder zerfällt, z. B.:



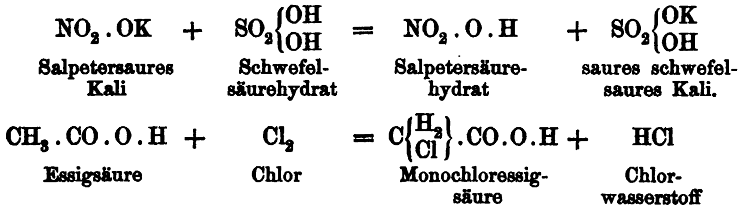
$$CO\left\{\begin{matrix} O . Na \\ O . Na \end{matrix}\right. + 2\,HCl = 2\,NaCl + CO\left\{\begin{matrix} O . H \\ O . H \end{matrix}\right.$$

Kohlensaures Natron — Chlorwasserstoff — Chlornatrium — Kohlensäurehydrat.

$$CO\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. = H_2O + CO . O$$

Kohlensäurehydrat — Wasser — Kohlensäureanhydrid.

Es giebt noch einige andere Reactionen, welche einen eigenthümlichen Anschein haben, z. B. die Austreibung eines Körpers durch einen andern oder Substitution; bei genauerer Betrachtung dagegen findet man, dass dieselben entweder lediglich auf doppeltem Austausch beruhen, z. B.:



$$NO_2 . OK + SO_2\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. = NO_2 . O . H + SO_2\left\{\begin{matrix} OK \\ OH \end{matrix}\right.$$

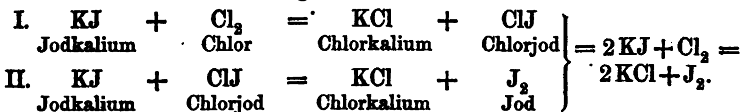
Salpetersaures Kali — Schwefelsäurehydrat — Salpetersäurehydrat — saures schwefelsaures Kali.

$$CH_3 . CO . O . H + Cl_2 = C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} . CO . O . H + HCl$$

Essigsäure — Chlor — Monochloressigsäure — Chlorwasserstoff

oder, wie man sich auszudrücken pflegt, in 2 Phasen oder Abtheilungen verlaufen, d. h. dass die zuerst durch einfache Wechselzersetzung neuentstandenen Moleküle sofort in eine neue Reaction eintreten und somit nicht sie, sondern erst die Producte der zweiten Reaction von uns unmittelbar wahrgenommen werden können, z. B.:

Austreibung von Jod durch Chlor:



I. $KJ + Cl_2 = KCl + ClJ$ (Jodkalium — Chlor — Chlorkalium — Chlorjod)

II. $KJ + ClJ = KCl + J_2$ (Jodkalium — Chlorjod — Chlorkalium — Jod)

$$= 2\,KJ + Cl_2 = 2\,KCl + J_2.$$

Die oben angeführte Zersetzung des kohlensauren Natrons durch Salzsäure gehört auch hierher, insofern als das zunächst abgeschiedene Kohlensäurehydrat sich sofort weiter zersetzt in Wasser und Kohlensäureanhydrid.

Werthigkeit oder Valenz der Atome.

Die Theilchen, in welche wir die Moleküle durch chemische Einwirkung spalten können, sind entweder einfache, sog. elementare Atome, oder Radikale, d. h. Gruppen von Atomen; bei den nachfolgenden Betrachtungen wollen wir zunächst das Erstere annehmen. Da wir diese Atome überhaupt nicht mehr, weder durch mechanische, noch durch physikalische oder chemische Mittel einer erneuten Zerlegung oder Spaltung unterwerfen können, so müssen wir annehmen, dass dieselben so wie sie sind, als Ganzes, als Einheit in die chemischen Verbindungen eingehen und in diesen fortexistiren. Gleichzeitig geht aber auch hieraus mit Nothwendigkeit hervor, dass das Gewicht eines Moleküls gleich ist der Summe der Gewichte der dasselbe constituirenden Atome, und ferner dass diese letzteren sich unter einander verbinden in Mengen, welche stets ein Vielfaches nach ganzen Zahlen von dem Gewicht des einzelnen Atoms darstellen. Das ist aber nichts Anderes als das *Gesetz der multiplen Proportionen.* Wenn wir wissen, dass ein Molekül M besteht aus a Atomen des Körpers A und b Atomen des Körpers B, und wenn ferner die Gewichte je eines Atoms von A und B auf dieselbe Einheit bezogen sich verhalten wie $p:p'$, so ist das Gewicht P des Moleküls M:

$$P = ap + bp';$$

treten noch c Atome des Körpers C von dem Atomgewicht p'' hinzu, so erhalten wir:

$$P' = ap + bp' + cp'', \text{ u. s. f.}$$

Die Ursache, warum sich zwei Atome mit einander verbinden, kennen wir nicht; wir machen aber, um uns die Erscheinung nach Möglichkeit zu erklären, die Voraussetzung einer eigenthümlichen Anziehungskraft, der chemischen Verwandtschaft oder Affinität, welche zwischen den Atomen wirksam ist und dieselben zu Molekülen vereinigt. Die Natur und Wirkungsweise dieser Kraft ist noch so gut wie völlig unbekannt; für unseren Zweck ist es auch völlig genügend, wenn wir uns mit einer einzigen Eigenschaft derselben bekannt machen, welche sich aus der Vergleichung der Zusammensetzung verschiedener Moleküle ergiebt. Wir finden nämlich, dass die Atome zweier Elemente sich häufig nicht nur in einem einzigen, sondern in mehreren Verhältnissen mit einander verbinden können. So z. B. bilden Platin und Chlor die beiden Verbindungen Platinchlorür und Platinchlorid, indem sich vereinigen:

1 At. Platin + 2 At. Chlor zu 1 Mol. Platinchlorür $PtCl_2$
und 1 At. Platin + 4 At. Chlor zu 1 Mol. Platinchlorid $PtCl_4$.

Aehnlich verhalten sich eine Menge anderer Körper, z. B. Zinn, Eisen, Kupfer, Phosphor u. s. w.; von allen diesen vermag ein Atom sich mit mehr als einem Atom Chlor zu vereinigen, eine Behauptung, welche den Beweis ihrer Richtigkeit zunächst in der Existenz zweier oder mehrerer Verbindungen desselben Metalls mit Chlor findet. Es giebt indessen auch solche Körper, deren Atome sich nur in einem einzigen Verhältnisse mit anderen Atomen zu verbinden vermögen. Nehmen wir nun den chemischen Wirkungswerth eines solchen Atoms, welches nicht im Stande ist mehr als ein einziges Atom irgend eines anderen Körpers zu binden, als Einheit und beziehen hierauf die Grösse des chemischen Wirkungswerthes irgend eines anderen Atoms, so erhalten wir dessen *Werthigkeit* oder *Valenz* in solchen Einheiten ausgedrückt. Als solche Einheit nimmt man die Werthigkeit des Wasserstoffs an.

Vergleichen wir ferner die entsprechenden Verbindungen eines und desselben mehrwerthigen Atoms (d. h. alle diejenigen, in denen das betreffende Atom mit derselben Werthigkeit wirksam ist) mit anderen Atomen von beliebiger Werthigkeit, so lernen wir diejenigen Mengen dieser letzteren kennen, welche gleichen chemischen Wirkungswerth haben, also *äquivalent* sind. So kennen wir z. B. folgende Verbindungen des Metalls Cadmium:

CdO	CdS	$CdCl_2$	$CdBr_2$	CdJ_2
Cadmium-oxyd	Schwefel-cadmium	Chlor-cadmium	Brom-cadmium	Jod-cadmium.

In allen diesen Verbindungen tritt das Cadmium mit derselben Werthigkeit auf, sie lassen sich leicht durch doppelte Zersetzung in einander überführen, sie entsprechen sich vollkommen, und wir nehmen daher an, dass die durch die Zeichen O, S, Cl_2, Br_2, J_2 ausgedrückten Mengen Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Brom und Jod sämmtlich gleichen chemischen Wirkungswerth haben oder äquivalent sind. Ferner geht hieraus hervor, dass 1 Atom Sauerstoff oder Schwefel äquivalent ist stets 2 Atomen Chlor, Brom oder Jod, mithin wenn letztere, was in der That der Fall ist, als einwerthige Atome angenommen werden müssen, Sauerstoff und Schwefel als zweiwerthige zu betrachten sind.[1])

Sehr häufig geht ein mehrwerthiges Atom mit weniger anderen Atomen, als es überhaupt zu binden im Stande ist, eine Verbindung ein, welche alsdann ihrerseits noch so viele Atome zu binden vermag, dass in dieser neuentstandenen Verbindung nunmehr alle Werthigkeiten des ursprünglichen Atoms gesättigt sind. Erstere Verbindungen nennt man *ungesättigte* im Gegensatz zu den letzteren, den sog. *gesättigten* Verbindungen. So verbindet sich z. B. 1 At. Kohlenstoff (welches vierwerthig ist) zunächst mit 1 At.

---

[1]) D. h. Schwefel in seinen Verbindungen mit Wasserstoff oder Metallen, in denen er als Analogon des Sauerstoffs fungirt.

Sauerstoff zu Kohlenoxydgas: $(C^{IV}O'')''$, in welchem also nur 2 Werthigkeiten des Kohlenstoffatoms zur Wirksamkeit gelangen. Dieses Gas ist aber selbst noch brennbar, d. h. es vermag noch 1 At. Sauerstoff aufzunehmen und damit Kohlensäure: $(C^{IV}O'')''O''$ zu geben, es ist eine ungesättigte, die Kohlensäure dagegen eine gesättigte Verbindung. Aehnlich verhält es sich mit Phosphorchlorür: PCl_3 und Phosphorchlorid: PCl_5, sowie mit einer grossen Anzahl ähnlicher Verbindungen; dieselben haben für uns noch ein besonderes Interesse dadurch, dass sie uns deutlich zeigen, was wir unter einem Radikal oder einer Atomgruppe uns vorzustellen haben. 1 Mol. Kohlenoxyd vereinigt sich mit 1 At. Sauerstoff zu 1 Mol. Kohlensäure, welche eine gesättigte Verbindung darstellt. Ueber die Zusammensetzung des Kohlensäuremoleküls können wir uns folgende zwei Vorstellungen bilden: entweder wir betrachten es einfach als eine Verbindung von 1 At. Kohlenstoff mit 2 Atomen Sauerstoff, von denen jedes einzelne genau die gleiche chemische Thätigkeit ausübt, oder aber wir können uns auch denken, dass die ursprüngliche ungesättigte Verbindung Kohlenoxyd als einheitliches Ganze ein Atom Sauerstoff aufnimmt, welchem alsdann eine andere chemische Funktion zukommen muss, als dem Atom Sauerstoff, welches bereits im Kohlenoxyd enthalten war. Durch Formeln kann man diese beiden Ansichten etwa folgendermassen ausdrücken:



1) $CO + O = CO_2$.

2) $CO + O = (CO)O$.

Kohlenoxyd — Sauerstoff — Kohlensäure.

Noch klarer wird der Begriff der Atomgruppe oder des Radikals durch die Betrachtung des Salmiaks, überhaupt der sog. Ammoniumverbindungen. Durch die Analyse wissen wir, dass ein Molekül Salmiak enthält: 1 At. Stickstoff, 4 At. Wasserstoff und 1 At. Chlor. Diese Verbindung ist ganz ähnlich dem Chlorkalium, dessen Molekül gebildet wird aus 1 At. Chlor und 1 At. Kalium. In beiden Molekülen lässt sich nun das Chloratom ersetzen durch ein Brom- oder Jodatom, wir erhalten auf diese Weise aus dem Salmiak eine Verbindung von 1 At. Stickstoff, 4 At. Wasserstoff und 1 At. Brom oder Jod, aus dem Chlorkalium dagegen eine Verbindung von 1 At. Kalium mit 1 At. Brom oder Jod. Mit anderen Worten: während in der einen Reihe von Verbindungen das Kaliumatom bleibt und das eine Mal mit Chlor, das andere Mal mit Brom oder Jod verbunden ist, sind in der anderen Reihe das Stickstoffatom und die 4 Wasserstoffatome diejenigen Bestandtheile, denen wir in allen 3 Verbindungen wieder begegnen:

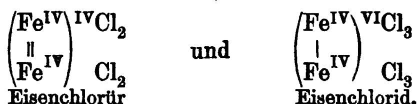


$(NH_4)Cl$ Chlorammonium	KCl Chlorkalium.
$(NH_4)Br$ Bromammonium	KBr Bromkalium.

$(NH_4)J$ — Jodammonium; KJ — Jodkalium.

Wir nehmen deshalb an, dass das Stickstoffatom mit den 4 Wasserstoffatomen verbunden eine Atomgruppe bildet, welche als Ganzes eine ähnliche Rolle zu spielen im Stande ist, wie das Kaliumatom in seinen Verbindungen, und allgemein ausgedrückt: dass eine Atomgruppe oder ein Radikal in Verbindungen dieselbe Rolle spielen, dieselbe chemische Funktion ausüben kann, wie ein einfaches oder elementares Atom. Der Grund hierfür liegt darin, dass ein solches Radikal stets eine ungesättigte Verbindung ist, es verdankt seine Entstehung dem Umstande, dass die Werthigkeitseinheiten eines mehrwerthigen Atoms nur zum Theil durch andere Atome gesättigt sind; die noch frei gebliebenen Werthigkeitseinheiten bestimmen alsdann die Werthigkeit des so entstandenen Radikals. Der Stickstoff z. B. ist ein fünfwerthiges Element, d. h. ein Stickstoffatom ist befähigt 5 andere einwerthige Atome zu binden; verbindet es sich mit 4 Wasserstoffatomen, so bleibt nur eine einzige freie Valenz übrig, welche im Salmiak durch das Chloratom gesättigt ist, gerade wie die einzige Valenz des Kaliumatoms im Chlorkalium.

Bisweilen treten auch zwei oder mehrere Atome desselben Elementes zusammen und erzeugen so ein Doppelatom (Radikal), welches natürlich eine andere Reihe von Verbindungen giebt und von anderer Werthigkeit ist als das einfache Atom, z. B. Eisen, Fe, ist vierwerthig; im Eisenchlorür sind 2 At. Fe^{IV} durch je zwei Werthigkeiten mit einander verbunden, die übrigen 4 Affinitäten aber sind durch Chlor gesättigt — im Eisenchlorid dagegen sind die beiden Eisenatome nur durch je 1 Werthigkeit verbunden, und die übrigen 6 Affinitäten sind mit Chlor gesättigt:

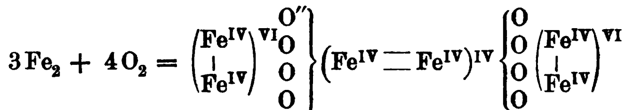


Eisenchlorür — Eisenchlorid.

Es bedarf keiner besonderen Erläuterung, dass die freien Werthigkeiten der Radikale anstatt durch elementare Atome auch wiederum selbst durch Radikale gesättigt werden können; auf diese Weise gelangen wir aufsteigend zu immer complicirteren Molekülen, an denen namentlich das Gebiet der organischen Chemie so reich ist, und finden gleichzeitig, dass die Anzahl der Atome, welche sich zu einem einzigen Moleküle vereinigen können, a priori unbeschränkt ist.

Oxydation und Reduction.

Unter Oxydation versteht man zunächst die Verbindung eines beliebigen Körpers mit Sauerstoff, unter Reduction dagegen den umgekehrten Process, die Hinwegnahme des Sauerstoffs aus einer Verbindung. Eisen, der Einwirkung feuchter Luft ausgesetzt, rostet, indem es Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, desgleichen entsteht der Hammerschlag, der sich auf Eisen bildet, wenn es im glühenden Zustande mit Luft in Berührung kömmt, durch Oxydation. In beiden Fällen entsteht eine Verbindung des Eisens mit Sauerstoff, ein Oxyd, welches das Metall mit einer Rinde überzieht. Phosphor verbrennt an der Luft, indem er sich mit dem Sauerstoff derselben zu Phosphorsäure verbindet; Kohlenstoff oxydirt sich unter ähnlichen Umständen zu Kohlensäure.



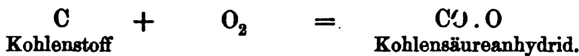
$$3Fe_2 + 4O_2 = \left.\begin{matrix} \begin{pmatrix} Fe^{IV} \\ | \\ Fe^{IV} \end{pmatrix}^{VI} \begin{matrix} O'' \\ O \\ O \\ O \end{matrix} \end{matrix}\right\} (Fe^{IV} = Fe^{IV})^{IV} \left\{\begin{matrix} O \\ O \\ O \\ O \end{matrix}\right. \begin{pmatrix} Fe^{IV} \\ | \\ Fe^{IV} \end{pmatrix}^{VI}$$

Eisen Sauerstoff Eisenoxyduloxyd (Hammerschlag).



$$P_4 + 5O_2 = 2(PO_2 . O . PO_2)$$

Phosphor Phosphorsäureanhydrid.



$$C + O_2 = CO . O$$

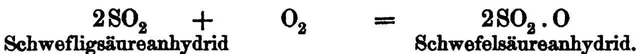
Kohlenstoff Kohlensäureanhydrid.

In ähnlicher Weise wie die genannten Elemente können sich auch bereits bestehende Verbindungen noch höher oxydiren, z. B.:



$$2CO + O_2 = 2CO . O$$

Kohlenoxyd Kohlensäureanhydrid



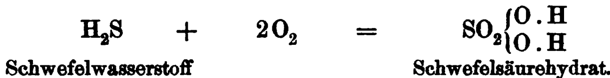
$$2SO_2 + O_2 = 2SO_2 . O$$

Schwefligsäureanhydrid Schwefelsäureanhydrid.



$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + S_2$$

Schwefelwasserstoff Wasser Schwefel.



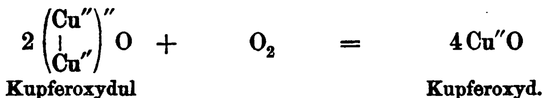
$$H_2S + 2O_2 = SO_2\left\{\begin{matrix} O . H \\ O . H \end{matrix}\right.$$

Schwefelwasserstoff Schwefelsäurehydrat.



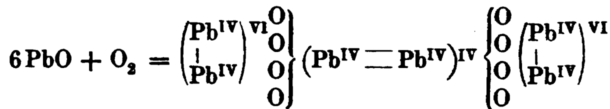
$$2PCl_3 + O_2 = 2POCl_3$$

Phosphorchlorür Phosphoroxychlorid.

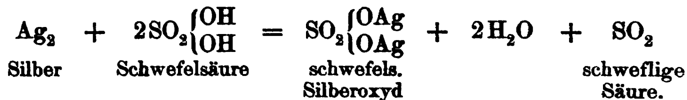


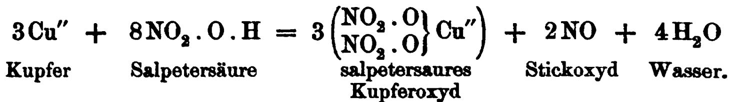
$$2\begin{pmatrix} Cu'' \\ | \\ Cu'' \end{pmatrix}'' O + O_2 = 4Cu''O$$

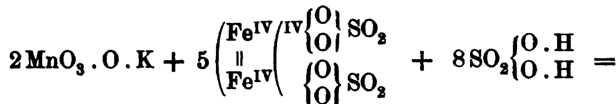
Kupferoxydul Kupferoxyd.

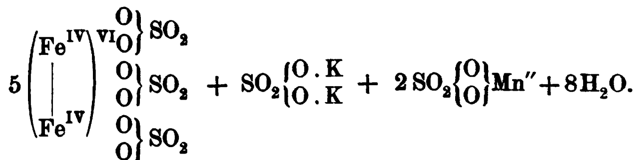


Der zur Oxydation eines Körpers nöthige Sauerstoff kann aber auch einer schon bestehenden, sauerstoffhaltigen Verbindung entzogen werden, indem nämlich diese letztere eine Reduction erleidet; solche Verbindungen, welche leicht wenigstens einen Theil des in ihnen enthaltenen Sauerstoffs an andere Körper abgeben, nennt man *Oxydationsmittel.* Selbstverständlich ist jede Verbindung jedem Körper gegenüber, der ihr unter gewissen Umständen Sauerstoff zu entziehen im Stande ist, ein Oxydationsmittel und umgekehrt dieser ihr gegenüber ein Reductionsmittel. In dieser Weise verlaufen z. B. folgende Reactionen:

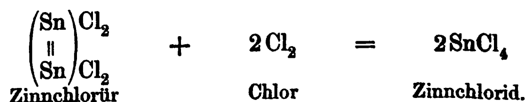


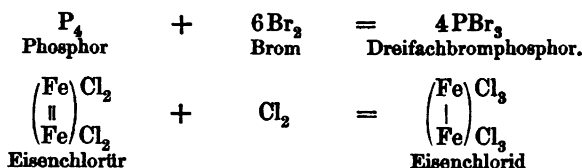






In den vorstehend aufgeführten Beispielen ist es stets der Sauerstoff, welcher die Oxydation bewirkt; es kommen aber auch Fälle vor, wo Chlor oder Brom als Oxydationsmittel wirken. So z. B. bei folgenden Reactionen:





$$\underset{\text{Phosphor}}{P_4} + \underset{\text{Brom}}{6Br_2} = \underset{\text{Dreifachbromphosphor.}}{4PBr_3}$$

$$\underset{\text{Eisenchlorür}}{\begin{pmatrix} Fe \\ \| \\ Fe \end{pmatrix}\begin{matrix} Cl_2 \\ \\ Cl_2 \end{matrix}} + Cl_2 = \underset{\text{Eisenchlorid}}{\begin{pmatrix} Fe \\ | \\ Fe \end{pmatrix}\begin{matrix} Cl_3 \\ \\ Cl_3 \end{matrix}}$$

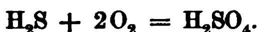
Diese Reactionen sind, wie leicht einzusehen, vollkommen analog den oben angeführten Oxydationsprocessen, die entstandenen Oxyde, Chloride, Bromide etc. entsprechen einander hinsichtlich ihrer Zusammensetzung vollständig und lassen sich auch leicht in einander überführen.

Die chemischen Processe, welche den oben angeführten Oxydationen zu Grunde liegen, sind nicht stets derselben Art, sondern wir müssen stets unterscheiden zwischen solchen, wo durch die eintretende Oxydation ein Wechsel in der Valenz des oxydirten Atoms, und solchen, wo nur eine Substitution in Folge doppelter Zersetzung stattfindet. Die Oxydation des Schwefelwasserstoffs erfolgt auf doppelte Weise, natürlich mit ganz verschiedenem Erfolge. Die erste Gleichung drückte aus, dass der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs durch den Sauerstoff zu Wasser oxydirt wird, unter Abscheidung des Schwefels:



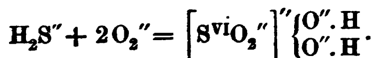
$$2H_2S'' + O_2'' = 2H_2O'' + S_2''.$$

Dieser Vorgang beruht einfach auf Substitution des zweiwerthigen Schwefels durch ebenfalls zweiwerthigen Sauerstoff; der Wasserstoff bleibt nach wie vor einwerthig. Anders verhält es sich bei der Bildung von Schwefelsäure aus den nämlichen Materialien:



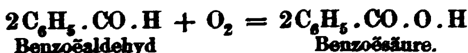
$$H_2S + 2O_2 = H_2SO_4.$$

In diesem Falle verwandelt sich das zweiwerthige Schwefelatom in ein sechswerthiges, dessen Valenzen sämmtlich durch Sauerstoff gesättigt sind; gleichzeitig wird die directe Verbindung der Schwefel- und Wasserstoffatome aufgehoben, und durch Vermittelung zweier Sauerstoffatome indirect wieder hergestellt. Der erläuterte Mechanismus dieses Vorgangs lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



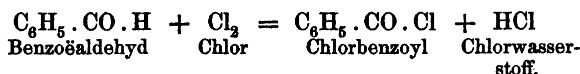
$$H_2S'' + 2O_2'' = \left[S^{vi}O_2''\right]''\begin{cases} O''.H \\ O''.H \end{cases}.$$

Die letzterwähnte Modalität der Oxydation, nämlich die Einschiebung eines Sauerstoffatoms findet namentlich sehr häufig statt bei Oxydation sog. organischer Verbindungen; die Oxydation der Aldehyde zu Säuren beruht hierauf, z. B.:



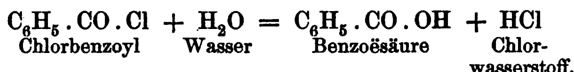
$$\underset{\text{Benzoëaldehyd}}{2C_6H_5.CO.H} + O_2 = \underset{\text{Benzoësäure.}}{2C_6H_5.CO.O.H}$$

Die Verschiedenheit dieser Art Oxydation springt am lebhaftesten in die Augen, wenn wir dieselbe durch ein einwerthiges Atom, z. B. durch Chlor bewirken. Bei Oxydation mit zunehmender Werthigkeit werden die oxydirenden Atome einfach aufgenommen, ohne dass eine Abspaltung stattfände, daher enthält das Molekül nach vollendeter Oxydation mehr Atome als vorher (s. oben angeführte Beispiele). Wirkt dagegen Chlor auf Benzoëaldehyd ein, so findet Abspaltung von Chlorwasserstoff statt, und das (durch Substitution von H durch Cl) entstehende Chlorbenzoyl enthält genau so viel Atome im Molekül als der Benzoëaldehyd:



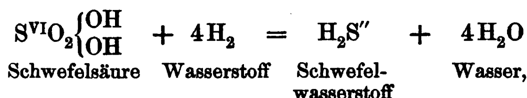
$$\underset{\text{Benzoëaldehyd}}{C_6H_5.CO.H} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} = \underset{\text{Chlorbenzoyl}}{C_6H_5.CO.Cl} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{HCl}$$

Mit Wasser zersetzt sich dieses Chlorbenzoyl (unter doppeltem Austausch) zu Benzoësäure und Chlorwasserstoff, indem das Chlor durch Hydroxyl (OH) ersetzt wird:



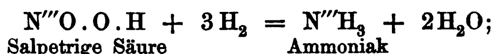
$$\underset{\text{Chlorbenzoyl}}{C_6H_5.CO.Cl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5.CO.OH} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{HCl}$$

Die angeführten Beispiele beweisen zur Genüge, dass mit dem Worte Oxydation ganz verschiedene chemische Processe bezeichnet werden; dasselbe gilt, wie leicht ersichtlich, auch für die Reductionsprocesse. In vielen Fällen findet eine Herabsetzung der Valenz statt, z. B. bei Reduction der Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff.



$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{S^{VI}O_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}} + \underset{\text{Wasserstoff}}{4H_2} = \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S''} + \underset{\text{Wasser,}}{4H_2O}$$

in vielen dagegen auch nicht, z. B.: bei Reduction der salpetrigen Säure zu Ammoniak:



$$\underset{\text{Salpetrige Säure}}{N'''O.O.H} + 3H_2 = \underset{\text{Ammoniak}}{N'''H_3} + 2H_2O;$$

in diesem Falle ändert das Stickstoffatom seine Valenz nicht.

Auflösung der Metalle und Metalloxyde.

Die meisten Reactionen, deren man sich im Gange der Analyse bedient, um die einzelnen Körper von einander zu unterscheiden und zu trennen, können nur mit Lösungen angestellt werden; wir müssen daher, bevor wir ein Metall auf seine Reactionen prüfen können, dasselbe erst auflösen. Diese Auflösung geht jedoch nicht in derselben einfachen Weise vor sich wie die eines Salzes in Wasser, denn alle Metalle sind in Wasser vollkommen unlöslich, sondern in der Art, dass das Metall zunächst in irgend eine che-

mische Verbindung übergeführt wird, welche dann ihrerseits sich in der umgebenden Flüssigkeit auflöst[1]); aus dem im vorigen Abschnitt über Oxydation Gesagten geht zur Genüge hervor, dass es sich bei der Auflösung eines Metalls hauptsächlich um eine Oxydation handelt. Die verschiedenen Wege, auf denen wir eine solche bewerkstelligen können, haben wir im Allgemeinen bereits angedeutet, und es erübrigt nur noch, die bei den Metallen obwaltenden Verhältnisse im Einzelnen etwas näher zu beleuchten; erst nachdem dies geschehen, wollen wir die Einwirkung der hauptsächlichsten Lösungsmittel näher ins Auge fassen.

Die einfachste Art der Oxydation besteht offenbar darin, dass sich das metallische Atom direct mit dem Sauerstoffatom verbindet. Manche Metalle thun dies schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn sie an der Luft, namentlich an feuchter, liegen bleiben; die blanke Oberfläche des Metalls verliert ihren Glanz und überzieht sich mit Häutchen von Oxyd, resp. Oxydhydrat, welche sehr häufig auch noch Kohlensäure aus der Luft absorbiren und sich in basisch kohlensaure Salze verwandeln. Von den häufiger vorkommenden Metallen, welche allein hier in Betracht kommen, sind es besonders Eisen, Blei, Kupfer, Zink, Arsen, welche sich an der Luft mit einer Oxydschicht bedecken; ja, Eisen in feinvertheiltem Zustande, wie man es durch Reduction von Eisenoxyd mittelst Wasserstoffs erhält, ist sogar pyrophorisch, d. h. es fängt an der Luft sofort Feuer und verglimmt zu Eisenoxyd. Weit leichter als bei gewöhnlicher Temperatur findet eine solche Oxydation statt, wenn man die Metalle an der Luft, oder noch besser in reinem Sauerstoff erhitzt; unter diesen Umständen oxydiren sich auch Zinn, Antimon, Cadmium, Wismuth, Quecksilber und zwar um so leichter, je höher die Temperatur ist (bei Quecksilber zersetzt sich indessen das gebildete Oxyd bei nur wenig höherer Temperatur als zu seiner Entstehung erforderlich war); auch Nickel und Kobalt im dichten Zustande oxydiren sich in der Glühhitze, ja selbst Silber, vor dem Löthrohre bis nahe zum Verdampfen erhitzt, giebt einen Beschlag von Silberoxyd auf Kohle. Nur Gold und Platin bleiben ganz unverändert an der Luft. Die Verbindungen, welche man auf diese Weise von den Metallen mit Sauerstoff erhält, werden ganz allgemein Oxyde genannt; je nachdem ein Oxyd einer niederen oder höheren Sättigungsstufe angehört, also weniger oder mehr Sauerstoffatome auf eine gewisse Anzahl Metallatome enthält, unterscheidet man hinsichtlich der Benennung

[1]) Dies ist selbst dann der Fall, wenn ein Metall sich anscheinend in Wasser löst; z. B. löst sich Natrium in Wasser auf, aber unter Wasserstoffentwicklung und Bildung einer Natriumverbindung, des Natronhydrats, nach der Gleichung:



$$\underset{\text{Natrium}}{Na_2} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2} + \underset{\text{Natronhydrat.}}{2Na.OH}$$

Oxydul, Oxyd, Sesquioxyd, Superoxyd, Bioxyd, -ige Säure, Uebersäure; mit Oxydoxydul bezeichnet man eine Verbindung zweier verschiedener (niederer) Oxyde desselben Metalls. Einen bestimmten Begriff hinsichtlich der Zusammensetzung verbindet man gewöhnlich nur mit den Ausdrücken Sesquioxyd und Bioxyd (mit diesem wird häufig Superoxyd synonym gebraucht); in ersterem kommen nämlich auf 2 At. Metall 3 At. Sauerstoff, in letzterem auf 1 At. Metall 2 At. Sauerstoff. Der chemische Charakter der Metalloxyde ist sehr verschieden und hängt natürlich in erster Linie von der Natur des betreffenden metallischen Atoms selbst ab; im Allgemeinen lässt sich aber soviel sagen, dass die niedrigen Oxyde basischer, die höheren dagegen saurer Natur sind. Deshalb sind die mittleren Oxyde, die Sesquioxyde, nur schwache Basen, die Super- und Bioxyde indifferente Körper, die sich meist weder mit Basen noch mit Säuren verbinden können. Folgende Beispiele werden das Angeführte noch verdeutlichen:

Mangan:	1)	MnO	— Manganoxydul, starke Base.
	2)	Mn_2O_3	— Mangansesquioxyd, schwache Base.
		Mn_3O_4	— Manganoxydoxydul.
	3)	MnO_2	— Mangansuperoxyd (bioxyd), indifferent.
	4)	MnO_3	— Mangansäure.
	5)	Mn_2O_7	— Uebermangansäure.
Eisen:	1)	FeO	— Eisenoxydul, starke Base.
	2)	Fe_2O_3	— Eisensesquioxyd (Eisenoxyd), schwache Base.
		Fe_3O_4	— Eisenoxyduloxyd.
	3)	FeO_3	— Eisensäure.
Blei:	1)	PbO	— Bleioxyd, starke Base.
	2)	PbO_2	— Bleisuperoxyd, indifferent.
		Pb_3O_4	— Bleioxydhyperoxyd (Mennige).
Kupfer:	1)	Cu_2O	— Kupferoxydul, Base.
	2)	CuO	— Kupferoxyd, Base.
Arsen:	1)	As_2O_3[1]	— arsenige Säure, schwache Säure.
	2)	As_2O_5	— Arsensäure, starke Säure.

In ähnlicher Weise wie mit Sauerstoff vereinigen sich die Metalle auch mit Schwefel und den sog. Halogenen, also Chlor, Brom, Jod und Fluor. Die Verbindungen mit diesen Körpern sind den Oxyden analog, namentlich die Schwefelverbindungen, doch zeigen dieselben nur in wenigen Fällen einen ähnlich stark ausgeprägten chemischen Charakter wie die entsprechenden Oxyde; übrigens lassen sich alle hierhergehörigen Verbindungen leicht in Oxyde verwandeln und umgekehrt.

---

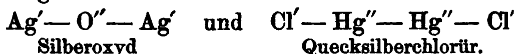
[1]) Das Molekül der arsenigen Säure wird durch die Formel As_4O_6 ausgedrückt.

Der Schwefel, dessen Atom gleich dem Sauerstoffatom (Metallen und Wasserstoff gegenüber) zweiwerthig ist, verbindet sich zum Theil sehr leicht mit den Metallen, oft schon beim blossen Zusammenreiben, z. B. von Quecksilber mit Schwefel, namentlich aber beim Erhitzen und dann häufig unter starkem Erglühen; so verbrennt z. B. Kupfer, in Schwefeldampf erhitzt, vollständig zu Halbschwefelkupfer. Die Schwefelverbindungen der Metalle nennt man wohl auch Sulfüre und Sulfide, entsprechend den Oxydulen und Oxyden; sie sind theils basischer, theils saurer Natur, theils indifferente Körper. So entsprechen sich z. B.:

K_2O — Kaliumoxyd (basisch) und K_2S — Kaliumsulfid (basisch).
KOH — Kalihydrat (Sauerstoffbase) und KSH — Kaliumsulfhydrat (Sulfobase).
As_2O_5 — Arsenpentoxyd (sauer) und As_2S_5 — Arsenpentasulfid (sauer).
$AsO(OH)_3$ — Arsensäurehydrat (Sauerstoffsäure) und $AsS(SH)_3$ — Sulfarsensäuresulfhydrat (Sulfosäure).
$AsO(OK)_3$ — arsensaures Kali (Sauerstoffsalz) und $AsS(SK)_3$ — Kaliumsulfarsenat (Sulfosalz).

Ausser durch directe Vereinigung lassen sich die Schwefelmetalle auch durch doppelte Zersetzung erhalten, ein Weg, den wir häufig in der qualitativen Analyse einschlagen.

Viel energischer als der Schwefel und zum Theil auch als der Sauerstoff wirkt das Chlor auf die Metalle. Von denjenigen, mit denen wir uns hier zu beschäftigen haben, ist in der That nicht ein einziges, welches sich nicht wenigstens beim Erwärmen direct mit dem Chlor verbände. Das Chloratom ist (Metallen und Wasserstoff gegenüber) nur einwerthig und kann daher auch nur eine einzige Affinitätseinheit eines Metallatoms sättigen; es ist aber deshalb auch nicht im Stande wie der Sauerstoff oder Schwefel, 2 Metallatome in ein Molekül zu vereinigen, sodass in denjenigen Chloriden, welche in der That in einem Molekül 2 Atome Metall enthalten, diese beiden als direct unter sich verbunden zu betrachten sind. So besteht Silberoxyd aus 2 At. Silber und 1 At. Sauerstoff, welches letztere mit *beiden* Metallatomen verbunden ist; Quecksilberchlorür besteht aus 2 At. Quecksilber und 2 At. Chlor, von denen je eins mit einem At. Quecksilber verbunden zu denken ist, während auch beide Quecksilberatome noch unter sich in Verbindung stehen:



$$Ag'—O''—Ag' \quad \text{und} \quad Cl'—Hg''—Hg''—Cl'$$

Silberoxyd — Quecksilberchlorür.

Die Verbindungen des Chlors mit den Metallen nennt man auch Chlorüre und Chloride; ihre Anzahl ist nicht so gross als die der Oxyde, da in vielen Fällen die den höheren Sauerstoffverbindungen entsprechenden, wie es scheint, nicht bestehen können.

Während aber Oxyde und Sulfide der Metalle zum grössten Theil in Wasser unlöslich sind, gilt von den Chloriden gerade das Umgekehrte, dieselben sind meist löslich in Wasser. Diese Lösungen zeigen dasselbe chemische Verhalten, wie die Lösungen der entsprechenden Oxyde in Wasser, resp. in Sauerstoffsäuren; wir können hieraus den Schluss ziehen, dass das Metallatom in beiden Fällen dieselbe Function hat, dieselbe chemische Thätigkeit ausübt. Es ist deshalb auch in weitaus den meisten Fällen für die Anstellung von Reactionen ganz gleichgültig, ob wir ein Metall in eine Auflösung bringen, in der es als Sauerstoffverbindung enthalten ist, oder in eine solche, in welcher es mit Chlor verbunden ist.

Ganz ähnlich wie Chlor verhalten sich Brom und Jod den Metallen gegenüber, nur zeigen sie eine bedeutend schwächere Verwandtschaft als ersteres zu denselben; beide sind (Metallen und Wasserstoff gegenüber) einwerthige Elemente.

Es wurde bereits erwähnt, dass die Oxydation der Metalle auch noch auf anderem Wege als durch directe Vereinigung der Elemente erzielt werden könne, nämlich durch Behandlung mit sog. Oxydationsmitteln, d. h. mit Verbindungen, welche wenigstens einen Theil ihres Sauerstoffs leicht abgeben. Streng genommen gehören hierher auch solche Verbindungen, welche leicht Schwefel, Chlor etc. abzugeben im Stande sind, da die entstehenden Metallverbindungen stets mit gewissen Oxyden auf gleicher Sättigungsstufe stehen. Die Oxydationsmittel werden durch den Oxydationsprocess, dem das Metall unterliegt, selbst reducirt; ihre Anzahl ist natürlich sehr gross, aber die Anzahl derjenigen, deren man sich für gewöhnlich zur Auflösung der Metalle bedient, und welche wir hier allein in ihrer Wirkung zu betrachten haben, ist sehr gering; es sind folgende: 1) Salpetersäure, 2) Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure, 3) Königswasser und 4) concentrirte Schwefelsäure.

1) Wirkung der Salpetersäure.

Die Salpetersäure ist die Verbindung des einwerthigen Radikals (der Atomgruppe) NO_2, einer Verbindung des fünfwerthigen Stickstoffatoms mit zwei zweiwerthigen Sauerstoffatomen, mit einem zweiwerthigen Sauerstoffatom, dessen andere Affinität durch ein einwerthiges Wasserstoffatom gesättigt ist (man pflegt wohl auch dieses Sauerstoff- und Wasserstoffatom als besonderes einwerthiges Radikal aufzufassen: OH und Hydroxyl zu nennen) — also: $(N^{V}O_2{}'')'.O.H.$ Wird das Wasserstoffatom im Hydroxyl durch ein Metallatom vertreten, so entsteht ein sog. salpetersaures Salz.[1])

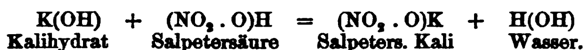
[1]) Salze entstehen überhaupt aus Säurehydraten durch Ersetzung des Hydroxylwasserstoffs derselben durch Metalle oder aus Basishydraten

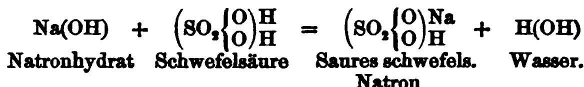
Diese sind ausgezeichnet durch ihre grosse Löslichkeit in Wasser; nur einige basische Salze sind unlöslich. Die Löslichkeit der meisten verringert sich ganz bedeutend mit dem steigenden Gehalte der Flüssigkeit an Salpetersäure, und in dieser selbst sind viele ganz unlöslich, z. B. das Bleisalz. Hieraus erklärt es sich, warum viele Metalle sich in ganz concentrirter Säure, in der reinen Verbindung nicht lösen, ja scheinbar von derselben gar nicht angegriffen werden; die Einwirkung findet wohl an der Berührungsstelle statt, allein da das gebildete salpetersaure Salz in der umgebenden Flüssigkeit unlöslich ist, bleibt es auf dem Metalle haften, verhindert auf diese Weise eine weitere Berührung zwischen diesem und der Säure und damit auch eine fernere Einwirkung. Man darf daher zum Lösen der Metalle keine zu concentrirte Säure anwenden, sondern nur eine solche von mässiger Stärke.

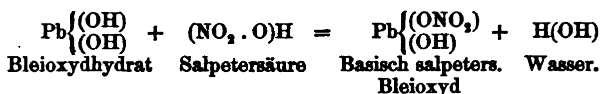
Die Einwirkung der Metalle auf die Salpetersäure beginnt in vielen Fällen schon bei niederer Temperatur und ziemlich starker

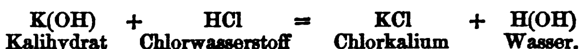
---

durch Ersetzung des Hydroxyls durch eine Gruppe: (Säurehydrat—Wasserstoff); z. B.:

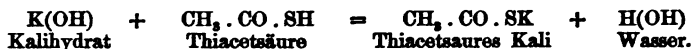

$$K(OH) + (NO_2.O)H = (NO_2.O)K + H(OH)$$
Kalihydrat — Salpetersäure — Salpeters. Kali — Wasser.

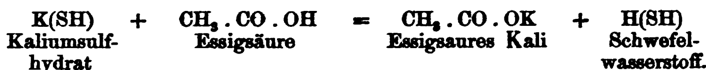

$$Na(OH) + \left(SO_2\begin{cases}O\\O\end{cases}\right)\begin{matrix}H\\H\end{matrix} = \left(SO_2\begin{cases}O\\O\end{cases}\right)\begin{matrix}Na\\H\end{matrix} + H(OH)$$
Natronhydrat — Schwefelsäure — Saures schwefels. Natron — Wasser.


$$Pb\begin{cases}(OH)\\(OH)\end{cases} + (NO_2.O)H = Pb\begin{cases}(ONO_2)\\(OH)\end{cases} + H(OH)$$
Bleioxydhydrat — Salpetersäure — Basisch salpeters. Bleioxyd — Wasser.


$$K(OH) + HCl = KCl + H(OH)$$
Kalihydrat — Chlorwasserstoff — Chlorkalium — Wasser.

Dass wirklich das Hydroxyl des bei der Salzbildung entstehenden Wassers aus dem Basishydrat und das andre Wasserstoffatom aus dem Säurehydrat stammt und nicht umgekehrt, geht ausser aus Gleichung 4 auch noch aus folgenden beiden Reactionen hervor:


$$K(OH) + CH_3.CO.SH = CH_3.CO.SK + H(OH)$$
Kalihydrat — Thiacetsäure — Thiacetsaures Kali — Wasser.


$$K(SH) + CH_3.CO.OH = CH_3.CO.OK + H(SH)$$
Kaliumsulfhydrat — Essigsäure — Essigsaures Kali — Schwefelwasserstoff.

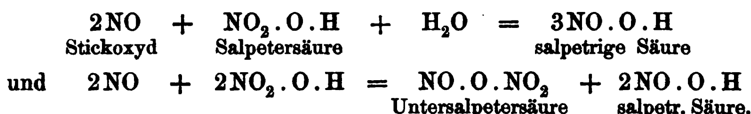
Je nach der Anzahl der Hydroxyle unterscheidet man ein-, zwei-, dreibasische Säuren, und dem entsprechend auch ein-, zwei-, dreisäurige Basen. Neutrale Salze enthalten kein Hydroxyl mehr: $NO_2.OK$, $SO_2\begin{cases}OK\\OK\end{cases}$, $PO\begin{cases}ONa\\ONa\\ONa\end{cases}$; saure Salze enthalten dagegen mit dem Säureradikal verbundenes Hydroxyl: $SO_2\begin{cases}OK\\OH\end{cases}$, basische mit dem Metall verbundenes: $Pb\begin{cases}ONO_2\\OH\end{cases}$.

Verdünnung (Kupfer, Zink), sie wird sehr beschleunigt durch einen Gehalt der Salpetersäure an salpetriger Säure, daher ist die Reaction bei Anwendung gefärbter Säure viel heftiger als bei farbloser. Mässig starke (d. h. nicht zu verdünnte) Salpetersäure wird von den Metallen wohl stets zu Stickoxyd reducirt, unter Abgabe von drei Atomen Sauerstoff:



$$\underset{\text{Salpetersäure}}{2NO_2.OH} = \underset{\text{Stickoxyd}}{2NO} + H_2O + 3O;$$

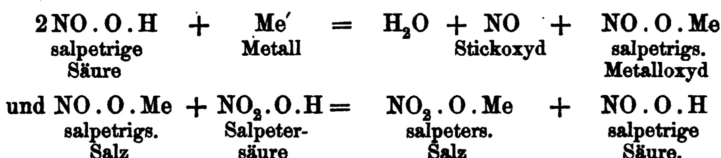
ist die Säure ziemlich verdünnt, so entweicht das gebildete Stickoxydgas ganz oder theilweise, bei etwas stärkerer Concentration dagegen wird es von der Salpetersäure absorbirt unter Bildung von salpetriger Säure, oder, bei noch grösserer Concentration, von Untersalpetersäure. Es finden hierbei folgende Reactionen statt:



$$\underset{\text{Stickoxyd}}{2NO} + \underset{\text{Salpetersäure}}{NO_2.O.H} + H_2O = \underset{\text{salpetrige Säure}}{3NO.O.H}$$

und $$2NO + 2NO_2.O.H = \underset{\text{Untersalpetersäure}}{NO.O.NO_2} + \underset{\text{salpetr. Säure.}}{2NO.O.H}$$

Die salpetrige Säure wird von den Metallen sehr leicht zersetzt unter Bildung von Stickoxyd und salpetrigsaurem Salz, welches letztere aber durch die anwesende Salpetersäure sofort zersetzt wird:



$$\underset{\text{salpetrige Säure}}{2NO.O.H} + \underset{\text{Metall}}{Me'} = H_2O + \underset{\text{Stickoxyd}}{NO} + \underset{\text{salpetrigs. Metalloxyd}}{NO.O.Me}$$

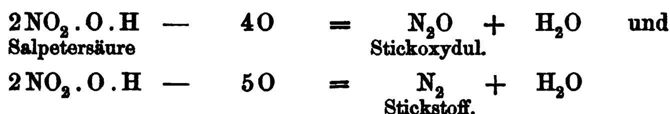
und $$\underset{\text{salpetrigs. Salz}}{NO.O.Me} + \underset{\text{Salpetersäure}}{NO_2.O.H} = \underset{\text{salpeters. Salz}}{NO_2.O.Me} + \underset{\text{salpetrige Säure.}}{NO.O.H}$$

Hiernach ist die salpetrige Säure die eigentliche Vermittlerin der Einwirkung zwischen Metall und Salpetersäure; ihre Menge nimmt, wie leicht ersichtlich, im Verlaufe der Reaction bedeutend zu. An der Luft vereinigt sich das Stickoxyd sofort mit dem Sauerstoff zu Untersalpetersäure, welche als rothbrauner Dampf erscheint:



$$\underset{\text{Stickoxyd}}{2NO} + O_2 = \underset{\text{Untersalpetersäure.}}{NO.O.NO_2}$$

Bisweilen geht die Reduction der Salpetersäure noch weiter als bis zu Stickoxyd, es tritt dann Stickoxydul oder selbst Stickstoff auf:



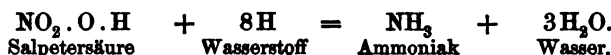
$$\underset{\text{Salpetersäure}}{2NO_2.O.H} - 4O = \underset{\text{Stickoxydul.}}{N_2O} + H_2O \quad \text{und}$$

$$2NO_2.O.H - 5O = \underset{\text{Stickstoff.}}{N_2} + H_2O$$

Zink entwickelt mit verdünnter Säure in der Kälte Stickoxydul, bei etwas erhöhter Temperatur auch Stickoxyd; Kupfer entwickelt in der Kälte Stickoxyd, dem bei steigender Temperatur

und Concentration Stickstoff beigemischt ist; ähnlich verhalten sich Silber, Quecksilber, Wismuth, Blei, Antimon.

Mit sehr verdünnter Salpetersäure bildet Zink Ammoniak, dieselbe Reaction findet auch mit etwas stärkerer Säure statt, wenn gleichzeitig freie Schwefelsäure oder Salzsäure anwesend sind; übergiesst man z. B. Zink mit verdünnter Schwefelsäure, so kann man die lebhafte Wasserstoffentwicklung leicht ganz aufhören machen durch Zutropfenlassen von Salpetersäure; es tritt hierbei ein Punkt ein, bei welchem sich das Metall ohne Gasentwicklung in der Flüssigkeit löst. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:



$$\underset{\text{Salpetersäure}}{NO_2.O.H} + \underset{\text{Wasserstoff}}{8H} = \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Wasser.}}{3H_2O.}$$

Der Wasserstoff beraubt also die Salpetersäure ihres sämmtlichen Sauerstoffs und bildet dann selbst eine Verbindung mit dem Stickstoff, das Ammoniak. Der nämliche Process findet auch ohne Anwesenheit einer anderen Säure bei der Auflösung von Zink in sehr verdünnter Salpetersäure statt; wir müssen hieraus schliessen, dass die *sehr verdünnte* Salpetersäure auf das Zink ebenso wirkt wie Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure (s. unten), aber der Wasserstoff entwickelt sich nicht gasförmig, sondern wird sofort verbraucht zur Bildung von Ammoniak. Aehnlich wie Zink verhält sich auch Zinn.

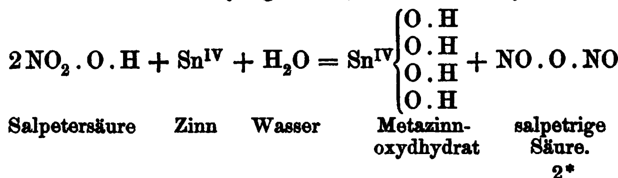
Die Reduction der Salpetersäure, resp. Umwandlung derselben in Ammoniak, findet nicht nur in saurer, sondern auch neutraler oder alkalischer Lösung statt. Wird eine Lösung von neutralem salpetersaurem Bleioxyd mit metallischem Blei gekocht, so wird ein Theil der Salpetersäure zu salpetriger Säure reducirt und es entstehen Doppelsalze von salpetersaurem und salpetrigsaurem Bleioxyd. In alkalischer Lösung wird die Salpetersäure durch Kochen mit Eisen und Zink in Ammoniak umgewandelt (die genannten Metalle entwickeln nämlich mit Kalilauge Wasserstoff).

Der Sauerstoff, welchen die Salpetersäure bei den bisher betrachteten Reactionen abgiebt, wird zur Oxydation der anwesenden Metalle verwendet; so geben Salpetersäure und Antimon:



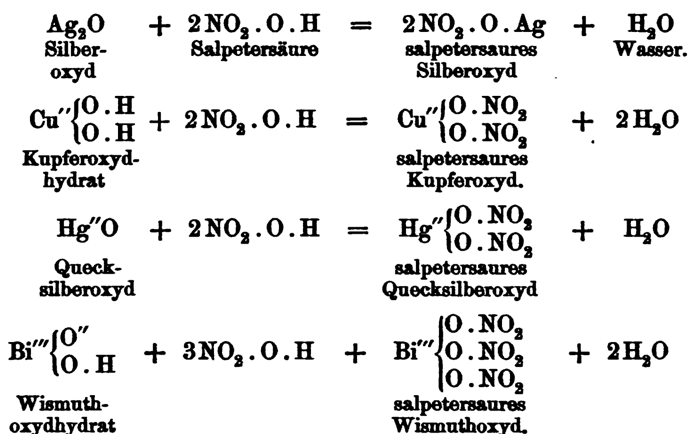
$$2NO_2.O.H + 2Sb''' = \underset{\text{Antimonoxyd}}{Sb'''O.O.Sb'''O} + \underset{\text{Stickoxyd.}}{2NO} + H_2O$$

Aehnlich verhält sich Zinn gegen starke Salpetersäure, nur wird nicht wasserfreies Oxyd gebildet, sondern ein Hydrat desselben:



$$\underset{\text{Salpetersäure}}{2NO_2.O.H} + \underset{\text{Zinn}}{Sn^{IV}} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Metazinnoxydhydrat}}{Sn^{IV}\begin{cases}O.H\\O.H\\O.H\\O.H\end{cases}} + \underset{\text{salpetrige Säure.}}{NO.O.NO}$$

Die genannten beiden Metalloxyde sind im Ueberschuss der Salpetersäure unlöslich; die Oxyde der übrigen, durch Salpetersäure oxydirbaren Metalle sind dagegen darin löslich. Wir ersehen hieraus, dass der Process der Auflösung eines Metalles in Salpetersäure nicht in einer einzigen, sondern in zwei aufeinanderfolgenden Reactionen, oder, wie man sich auszudrücken pflegt, in zwei Phasen verläuft; zunächst wird das Metall nur oxydirt und hierauf wird das entstandene Oxyd von der Säure aufgelöst. Diese Auflösung geschieht durch doppelte Zersetzung seitens des Oxyds, resp. Oxydhydrates und der Säure, wobei einerseits salpetersaures Salz und andrerseits Wasser gebildet werden. Folgende Gleichungen veranschaulichen solche Lösungsprocesse:



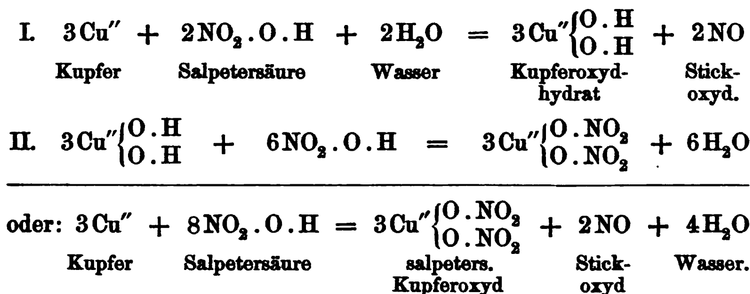
$$\underset{\text{Silberoxyd}}{Ag_2O} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2NO_2.O.H} = \underset{\text{salpetersaures Silberoxyd}}{2NO_2.O.Ag} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

$$\underset{\text{Kupferoxydhydrat}}{Cu''\begin{cases}O.H\\O.H\end{cases}} + 2NO_2.O.H = \underset{\text{salpetersaures Kupferoxyd.}}{Cu''\begin{cases}O.NO_2\\O.NO_2\end{cases}} + 2H_2O$$

$$\underset{\text{Quecksilberoxyd}}{Hg''O} + 2NO_2.O.H = \underset{\text{salpetersaures Quecksilberoxyd}}{Hg''\begin{cases}O.NO_2\\O.NO_2\end{cases}} + H_2O$$

$$\underset{\text{Wismuthoxydhydrat}}{Bi'''\begin{cases}O''\\O.H\end{cases}} + 3NO_2.O.H + \underset{\text{salpetersaures Wismuthoxyd.}}{Bi'''\begin{cases}O.NO_2\\O.NO_2\\O.NO_2\end{cases}} + 2H_2O$$

Die Reactionen, welche z. B. bei der Auflösung des Kupfers in mässig starker Salpetersäure stattfinden, lassen sich demnach durch folgende Gleichungen ausdrücken:



$$\text{I.}\quad \underset{\text{Kupfer}}{3Cu''} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2NO_2.O.H} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Kupferoxydhydrat}}{3Cu''\begin{cases}O.H\\O.H\end{cases}} + \underset{\text{Stickoxyd.}}{2NO}$$

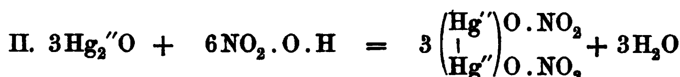
$$\text{II.}\quad 3Cu''\begin{cases}O.H\\O.H\end{cases} + 6NO_2.O.H = 3Cu''\begin{cases}O.NO_2\\O.NO_2\end{cases} + 6H_2O$$

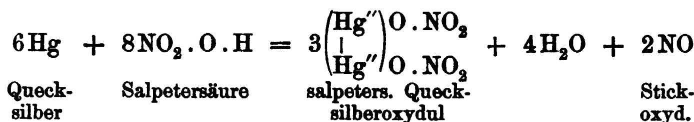
$$\text{oder:}\quad \underset{\text{Kupfer}}{3Cu''} + \underset{\text{Salpetersäure}}{8NO_2.O.H} = \underset{\text{salpeters. Kupferoxyd}}{3Cu''\begin{cases}O.NO_2\\O.NO_2\end{cases}} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2NO} + \underset{\text{Wasser.}}{4H_2O}$$

Bei Metallen, deren Oxyde nicht als Hydrate sondern nur im wasserfreien Zustande bekannt sind, wird man in der ersten

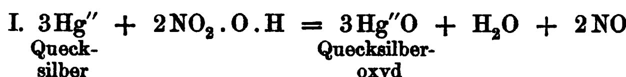
Gleichung auch die Bildung von wasserfreien Oxyden annehmen müssen, so z. B. bei Quecksilber:

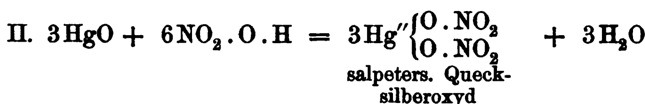

$$\text{I. } 6Hg'' + 2NO_2.O.H = 3Hg_2''O + 2NO$$
Quecksilber — Salpetersäure — Quecksilberoxydul

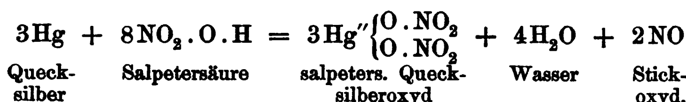

$$\text{II. } 3Hg_2''O + 6NO_2.O.H = 3\begin{pmatrix}Hg''\\ |\\ Hg''\end{pmatrix}\begin{matrix}O.NO_2\\ O.NO_2\end{matrix} + 3H_2O$$


$$6Hg + 8NO_2.O.H = 3\begin{pmatrix}Hg''\\ |\\ Hg''\end{pmatrix}\begin{matrix}O.NO_2\\ O.NO_2\end{matrix} + 4H_2O + 2NO$$
Quecksilber — Salpetersäure — salpeters. Quecksilberoxydul — Stickoxyd.

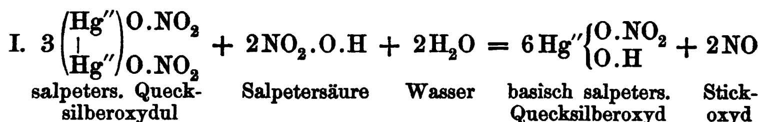
Die Bildung des salpetersauren Quecksilberoxyduls, welche durch vorstehende Gleichungen ausgedrückt wird, findet namentlich dann statt, wenn die Einwirkung des Quecksilbers auf die Salpetersäure in der Kälte vor sich geht, oder auch in der Wärme, wenn die Salpetersäure verdünnt und das Metall im Ueberschusse vorhanden ist. Lässt man dagegen heisse concentrirte Säure auf das genannte Metall einwirken, oder auch auf schon gebildetes Oxydulsalz, so entsteht unter heftiger Reaction salpetersaures Quecksilberoxyd:

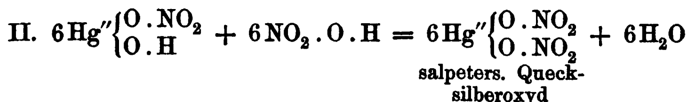

$$\text{I. } 3Hg'' + 2NO_2.O.H = 3Hg''O + H_2O + 2NO$$
Quecksilber — Quecksilberoxyd


$$\text{II. } 3HgO + 6NO_2.O.H = 3Hg''\begin{cases}O.NO_2\\ O.NO_2\end{cases} + 3H_2O$$
salpeters. Quecksilberoxyd


$$3Hg + 8NO_2.O.H = 3Hg''\begin{cases}O.NO_2\\ O.NO_2\end{cases} + 4H_2O + 2NO$$
Quecksilber — Salpetersäure — salpeters. Quecksilberoxyd — Wasser — Stickoxyd.

Bei Anwendung von Oxydulsalz können wir uns vorstellen, dass zunächst ein basisches Oxydsalz entsteht, welches im weiteren Verlauf des Processes in neutrales Salz übergeführt wird:


$$\text{I. } 3\begin{pmatrix}Hg''\\ |\\ Hg''\end{pmatrix}\begin{matrix}O.NO_2\\ O.NO_2\end{matrix} + 2NO_2.O.H + 2H_2O = 6Hg''\begin{cases}O.NO_2\\ O.H\end{cases} + 2NO$$
salpeters. Quecksilberoxydul — Salpetersäure — Wasser — basisch salpeters. Quecksilberoxyd — Stickoxyd


$$\text{II. } 6Hg''\begin{cases}O.NO_2\\ O.H\end{cases} + 6NO_2.O.H = 6Hg''\begin{cases}O.NO_2\\ O.NO_2\end{cases} + 6H_2O$$
salpeters. Quecksilberoxyd

oder: $3\left(\begin{matrix}Hg''\\ |\\ Hg''\end{matrix}\right)\begin{matrix}O.NO_2\\ \\ O.NO_2\end{matrix} + 8NO_2.O.H = 6Hg''\left\{\begin{matrix}O.NO_2\\ O.NO_2\end{matrix}\right. + 4H_2O + 2NO$

salpeters. Quecksilberoxydul — Salpetersäure — salpeters. Quecksilberoxyd — Wasser — Stickoxyd.

In ähnlicher Weise verhalten sich auch andere Metalle, welche mehrere Oxydationsstufen bilden, namentlich Eisen, Zinn, Antimon, Arsen; dieselben werden bei mässiger Einwirkung von Salpetersäure zunächst in niedere Oxyde verwandelt.

Die Metalle und ihre niederen Oxyde sind jedoch nicht die einzigen Körper, welche wir bei Analysen mittelst Salpetersäure zu oxydiren haben, es gehören vielmehr auch noch die meisten Schwefelmetalle hierher. Ist die Salpetersäure verdünnt, so wird der Schwefel als solcher abgeschieden, während das Metall als salpetersaures Salz in Lösung geht, z. B.:

I. $3Pb''S + 6NO_2.O.H = 3H_2S + 3Pb''\left\{\begin{matrix}O.NO_2\\ O.NO_2\end{matrix}\right.$

Schwefelblei — Salpetersäure — Schwefelwasserstoff — salpeters. Bleioxyd

II. $3H_2S + 2NO_2.O.H = 4H_2O + 2NO + 3S$

Schwefelwasserstoff — Salpetersäure — Wasser — Stickoxyd — Schwefel

---

$3Pb''S + 8NO_2.O.H = 3Pb''\left\{\begin{matrix}O.NO_2\\ O.NO_2\end{matrix}\right. + 4H_2O + 2NO + 3S$

Schwefelblei — Salpetersäure — salpeters. Bleioxyd — Wasser — Stickoxyd — Schwefel.

Der ursprünglich gebildete Schwefelwasserstoff wird also im Entstehungszustande sofort durch die anwesende überschüssige Salpetersäure oxydirt; eine Reaction, welche beiläufig auch stattfindet beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in kalte concentrirte oder auch warme verdünnte Salpetersäure.

Von ganz concentrirter, namentlich rother rauchender Salpetersäure werden die Schwefelmetalle ohne Ausscheidung von Schwefel in schwefelsaure Salze verwandelt, z. B.:

$3PbS + 8NO_2.O.H = 3SO_2\left\{\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right\}Pb'' + 8NO + 4H_2O$

Schwefelblei — Salpetersäure — schwefels. Bleioxyd — Stickoxyd — Wasser.

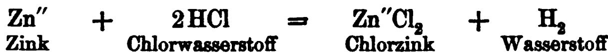
Selbst freier Schwefel wird in fein vertheiltem Zustande von höchst concentrirter Salpetersäure bei längerem Erhitzen vollständig zu Schwefelsäure oxydirt:

$S + 2NO_2.O.H = SO_2\left\{\begin{matrix}O.H\\ O.H\end{matrix}\right. + 2NO.$

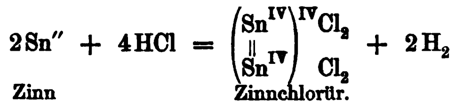
Schwefel — Salpetersäure — Schwefelsäure — Stickoxyd.

2) Wirkung der Salzsäure und der verdünnten Schwefelsäure.

Die Salzsäure ist eine Auflösung von Chlorwasserstoffgas in Wasser. Chlor und Wasserstoff sind beides einwerthige Elemente und können sich daher nur in einem Verhältnisse, zu gleichen Atomen mit einander verbinden; der entstandene Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas, welches sich ausserordentlich leicht und in grosser Menge in Wasser löst zu einer farblosen, im concentrirten Zustande an der Luft ziemlich stark rauchenden Flüssigkeit. Die Salzsäure wirkt auf die Metalle viel weniger energisch als die Salpetersäure; leicht lösen sich darin nur Eisen und Zink, dagegen sind Zinn, Cadmium, Kobalt und Nickel in der angeführten Ordnung weniger leicht löslich, und die anderen Metalle, also Blei, Kupfer, Wismuth, Antimon, Arsen, Quecksilber, Silber, Gold, Platin werden gar nicht oder doch nur spurenweise gelöst. In allen Fällen löst sich das Metall unter Wasserstoffentwicklung; der Chlorwasserstoff wird zerlegt, indem das Metall den Wasserstoff substituirt und Chlormetall bildet, z. B.:



$$\underset{\text{Zink}}{Zn''} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl} = \underset{\text{Chlorzink}}{Zn''Cl_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$



$$\underset{\text{Zinn}}{2Sn''} + 4HCl = \underset{\text{Zinnchlorür.}}{\begin{pmatrix} Sn^{IV} \\ \| \\ Sn^{IV} \end{pmatrix} \begin{matrix} {}^{IV}Cl_2 \\ \\ Cl_2 \end{matrix}} + 2H_2$$

Noch ist zu bemerken, dass hierbei stets, selbst bei Anwendung ganz concentrirter heisser Salzsäure nur die niedrigste Oxydationsstufe entsteht, da das gebildete Chlorür nicht im Stande ist, den Chlorwasserstoff zu zersetzen.

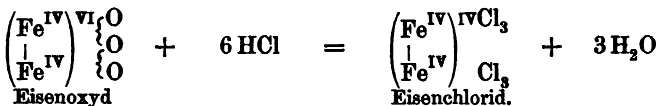
Die Metalloxyde zersetzen sich meist sehr leicht mit Salzsäure, indem durch doppelte Zersetzung Chlormetall und Wasser entstehen; z. B.:



$$\underset{\text{Silberoxyd}}{Ag_2O} + \underset{\text{Salzsäure}}{2HCl} = \underset{\text{Chlorsilber}}{2AgCl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

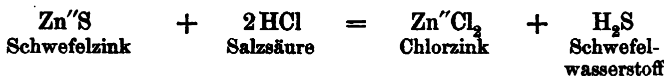


$$\underset{\text{Magnesia}}{Mg''O} + 2HCl = \underset{\text{Chlormagnesium}}{Mg''Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$



$$\underset{\text{Eisenoxyd}}{\begin{pmatrix} Fe^{IV} \\ | \\ Fe^{IV} \end{pmatrix} {}^{VI}\begin{cases} O \\ O \\ O \end{cases}} + 6HCl = \underset{\text{Eisenchlorid.}}{\begin{pmatrix} Fe^{IV} \\ | \\ Fe^{IV} \end{pmatrix} \begin{matrix} {}^{IV}Cl_3 \\ \\ Cl_3 \end{matrix}} + 3H_2O$$

Schwefelmetalle geben unter denselben Umständen neben Chlormetall Schwefelwasserstoff, z. B.:



$$\underset{\text{Schwefelzink}}{Zn''S} + \underset{\text{Salzsäure}}{2HCl} = \underset{\text{Chlorzink}}{Zn''Cl_2} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S}$$

$$Sb'''S.S.Sb'''S \quad + \quad 6HCl \quad = \quad 2Sb'''Cl_3 \quad + \quad 3H_2S$$

Schwefelantimon — Antimonchlorür,

doch ist zu bemerken, dass viele Schwefelmetalle, welche von heisser concentrirter Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung gelöst werden, von verdünnter kalter Säure durchaus nicht verändert werden.

Ganz ähnlich wie die Salzsäure wirkt auch die *verdünnte* Schwefelsäure auf die Metalle; die oben genannten, in Salzsäure löslichen Metalle lösen sich auch in verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von schwefelsauren Salzen, z. B.:

$$\left(\begin{matrix}Fe^{IV}\\ \| \\ Fe^{IV}\end{matrix}\right) + 2SO_2\left\{\begin{matrix}O.H\\O.H\end{matrix}\right. + xH_2O = \left(\begin{matrix}Fe^{IV}\\ \| \\ Fe^{IV}\end{matrix}\right)^{IV}\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}SO_2\\ \left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}SO_2\end{matrix} + 2H_2 + xH_2O$$

Eisen — Schwefelsäure — Wasser — schwefels. Eisenoxydul — Wasserstoff — Wasser.

(Das Glied xH_2O ist nur deshalb in die Gleichung eingeführt worden, um die Verdünnung der Säure anzudeuten.)

Die Metalloxyde und einige Schwefelmetalle werden ganz in derselben Weise wie oben bei Salzsäure angegeben in schwefelsaure Salze umgewandelt, z. B.:

$$Ba''\left\{\begin{matrix}O.H\\O.H\end{matrix}\right. + SO_2\left\{\begin{matrix}O.H\\O.H\end{matrix}\right. = SO_2\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Ba'' + 2H_2O$$

Barythydrat — Schwefelsäure — schwefels. Baryt — Wasser

$$\left(\begin{matrix}Al^{IV}\\ | \\ Al^{IV}\end{matrix}\right)^{VI}\left\{\begin{matrix}O.H\\O.H\\O.H\\O.H\\O.H\\O.H\end{matrix}\right. + 3SO_2\left\{\begin{matrix}O.H\\O.H\end{matrix}\right. = \left(\begin{matrix}Al^{IV}\\ | \\ Al^{IV}\end{matrix}\right)^{VI}\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}SO_2\\ \left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}SO_2\\ \left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}SO_2\end{matrix} + 6H_2O$$

Thonerdehydrat — schwefels. Thonerde

$$Cd''O \quad + \quad SO_2\left\{\begin{matrix}O.H\\O.H\end{matrix}\right. \quad = \quad Cd''\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}SO_2 \quad + \quad H_2O$$

Cadmiumoxyd — schwefels. Cadmiumoxyd

$$Mn''S \quad + \quad SO_2\left\{\begin{matrix}O.H\\O.H\end{matrix}\right. \quad = \quad Mn''\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}SO_2 \quad + \quad H_2S$$

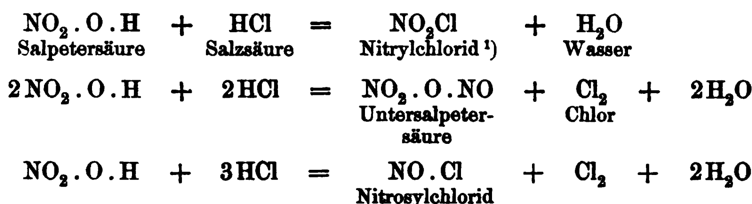
Schwefelmangan — schwefels. Manganoxydul — Schwefelwasserstoff.

3) Wirkung des Königswassers.

Mit dem Namen Königswasser bezeichnet man ein Gemisch von 1 Theil Salpetersäure mit 2—3 Theilen Salzsäure. Dasselbe ist ausgezeichnet durch die höchst energische oxydirende Wirkung,

welche es auf die Metalle ausübt; selbst Gold und Platin lösen sich darin mit Leichtigkeit.

Die energisch oxydirende Wirkung des Königswassers beruht auf seinem Gehalte an freiem Chlor, welches durch die gegenseitige Zersetzung der Salpetersäure und Salzsäure gebildet wird. Die Einwirkung dieser beiden Körper auf einander verläuft nämlich in der Weise, dass sich einerseits aus der Hydroxylgruppe der Salpetersäure und dem Wasserstoff der Salzsäure Wasser bildet, während andrerseits Untersalpetersäure, Nitrosylchlorid, Nitrylchlorid [?] und Chlor entstehen. Je nach Temperatur und Concentration der Flüssigkeit scheint die eine oder andere der durch folgende Gleichungen ausgedrückten Reactionen zu überwiegen:



$$\underset{\text{Salpetersäure}}{NO_2.O.H} + \underset{\text{Salzsäure}}{HCl} = \underset{\text{Nitrylchlorid [1]}}{NO_2Cl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

$$2NO_2.O.H + 2HCl = \underset{\text{Untersalpetersäure}}{NO_2.O.NO} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + 2H_2O$$

$$NO_2.O.H + 3HCl = \underset{\text{Nitrosylchlorid}}{NO.Cl} + Cl_2 + 2H_2O$$

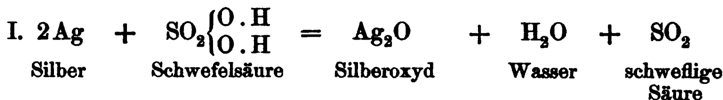
Diese Zersetzungen beginnen schon bei gewöhnlicher Temperatur und dauern fort, bis sich eine gewisse Menge der oben angeführten Zersetzungsproducte gebildet hat; die Flüssigkeit färbt sich in Folge dessen gelb. Nimmt man die neuen Producte weg, indem man erhitzt oder ein Metall in die Flüssigkeit bringt, welches sich mit dem freien Chlor verbindet und dem Nitrosylchlorid ebenfalls das Chlor entzieht, so findet augenblicklich die Zersetzung von neuen Mengen Salpetersäure und Salzsäure statt, bis endlich die eine der beiden Säuren völlig zersetzt ist. Gewöhnlich ist die Salzsäure im Ueberschuss vorhanden, in Folge dessen erhält man beim Abdampfen der königswässrigen Lösung eines Metalls die Chlorverbindung dieses letzteren. Die Zersetzungsproducte der Salpetersäure, hauptsächlich Untersalpetersäure, Stickoxyd und salpetrige Säure, entweichen unter Aufbrausen gasförmig. Nach dem Erwähnten ist es auch leicht verständlich, warum man durch Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure ein salpetersaures Salz leicht in das entsprechende Chlorid verwandeln kann; die Salpetersäure zersetzt sich vollständig mit einem Theile der Salzsäure und entweicht, während die vorhandene Basis mit der Salzsäure sich in Chlormetall und Wasser umsetzt; umgekehrt lassen sich auch Chlormetalle durch Eindampfen mit Salpetersäure in salpetersaure Salze überführen.

---

[1]) Ist vermuthlich neben NO . Cl in der sog. Chloruntersalpetersäure enthalten.

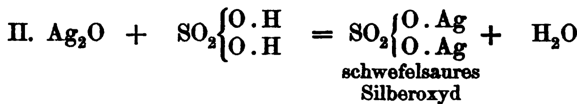
4) Wirkung der concentrirten Schwefelsäure.

Das Schwefelsäurehydrat ist eine Verbindung des zweiwerthigen Radikals SO_2, einer Verbindung von 1 At. sechswerthigen Schwefels mit 2 At. zweiwerthigen Sauerstoffs, mit 2 At. Hydroxyl (s. oben bei Salpetersäure), also: $(S^{VI}O_2)''\begin{cases}O.H\\O.H\end{cases}$. Dasselbe ist eine ölige Flüssigkeit, welche sich beim Vermischen mit Wasser sehr stark erhitzt. In der Hitze, namentlich beim Kochen, werden manche Metalle in schwefelsaure Salze verwandelt, welche durch verdünnte Säure nicht angegriffen werden; zunächst werden sie oxydirt, unter Reduction der Schwefelsäure zu schwefliger Säure, und hierauf wird das gebildete Metalloxyd in schwefelsaures Salz umgewandelt, wie folgende Gleichungen ausdrücken:



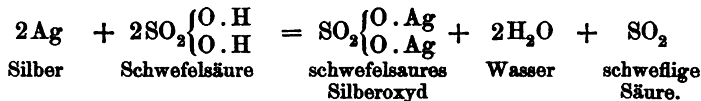
$$\text{I. } 2Ag + SO_2\begin{cases}O.H\\O.H\end{cases} = Ag_2O + H_2O + SO_2$$

Silber — Schwefelsäure — Silberoxyd — Wasser — schweflige Säure



$$\text{II. } Ag_2O + SO_2\begin{cases}O.H\\O.H\end{cases} = SO_2\begin{cases}O.Ag\\O.Ag\end{cases} + H_2O$$

schwefelsaures Silberoxyd

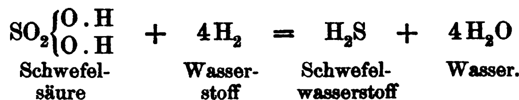


$$2Ag + 2SO_2\begin{cases}O.H\\O.H\end{cases} = SO_2\begin{cases}O.Ag\\O.Ag\end{cases} + 2H_2O + SO_2$$

Silber — Schwefelsäure — schwefelsaures Silberoxyd — Wasser — schweflige Säure.

Aehnlich wie Silber verhalten sich Kupfer, Quecksilber und Wismuth, doch bildet sich bei Kupfer stets etwas Schwefelkupfer.

Noch ist zu erwähnen, dass wenn man Zink mit nur wenig verdünnter Schwefelsäure übergiesst, ein Theil der Schwefelsäure durch den Wasserstoff in statu nascendi zu Schwefelwasserstoff umgewandelt wird:



$$SO_2\begin{cases}O.H\\O.H\end{cases} + 4H_2 = H_2S + 4H_2O$$

Schwefelsäure — Wasserstoff — Schwefelwasserstoff — Wasser.

Wirkungsweise der Reagentien.

Im vorhergehenden Abschnitte haben wir gesehen, auf welche Weise wir ein Metall in Lösung bringen, wie wir eine Verbindung desselben mit andern Körpern darstellen können, und es entsteht jetzt die Frage: ist es möglich nachzuweisen, welches Metall in einer Verbindung (Lösung) enthalten ist, ohne dass man nöthig hat, dasselbe im metallischen Zustande wieder daraus abzuscheiden?

Die Beantwortung dieser Frage ergiebt sich von selbst, wenn wir bedenken, dass es in der That nicht zwei Metalle giebt, welche in Lösung genau dasselbe Verhalten zeigen; die Lösungen der verschiedenen Metalle zeigen auch verschiedene Reactionen. Die Unterschiede, welche sich hierbei ergeben, sind bisweilen nur gering und wenig in die Augen fallend, bisweilen aber sehr bedeutend, so werden z. B. sowohl Kupfer- als Bleilösungen durch Schwefelwasserstoff braunschwarz gefällt, Cadmiumlösung dagegen gelb; oder die Reaction tritt nur in mässig verdünnten Lösungen ein oder selbst dann noch, wenn nur Spuren des betreffenden Körpers vorhanden sind; Kalklösungen z. B. werden nur bei nicht zu grosser Verdünnung durch Schwefelsäure gefällt, Barytlösungen dagegen werden durch dieses Reagens noch in der grössten Verdünnung getrübt. Noch ist zu beachten, dass sich die Metalle nach ihrem Verhalten gegen gewisse Reagentien in Gruppen eintheilen lassen, deren Glieder in ihrem Verhalten eine mehr oder minder grosse Aehnlichkeit zeigen; so werden z. B. manche Metalle aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt (Kupfer, Blei), andere dagegen nicht (Eisen, Zink). Man bedient sich dieses Umstandes mit Vortheil bei der Analyse, indem man mit den geeigneten Reagentien zunächst auf die Anwesenheit ganzer Gruppen prüft, resp. diese abscheidet, und dann erst wieder diese auf ihre einzelnen Glieder untersucht.

Hinsichtlich der Erscheinungsweise einer Reaction kann man im Allgemeinen folgende Fälle unterscheiden:

1) *Es entsteht ein Niederschlag*, d. h. es scheidet sich beim Zusammenbringen zweier klarer Lösungen ein fester (oder flüssiger) Körper aus, welcher in der ihn umgebenden Flüssigkeit unlöslich ist. So scheidet sich beim Vermischen der Lösungen von Chlorcalcium und kohlensaurem Natron kohlensaurer Kalk als fester unlöslicher Körper aus, der die klare Flüssigkeit undurchsichtig macht; giessen wir zu einer Lösung von Chloroform in Alkohol Wasser, so trübt sich die Flüssigkeit ebenfalls, aber der ausgeschiedene Körper, das Chloroform, ist hier nicht fest, sondern besteht aus unzähligen feinen Tröpfchen. Ist die Menge des entstehenden Niederschlags nur gering, so wird die Flüssigkeit nur trübe, und bei Spuren zeigt sie oftmals nur ein geringes Opalisiren, eine bläuliche Färbung, z. B. Chlorsilber. Die äussere Beschaffenheit der Niederschläge kann mancherlei Verschiedenheiten darbieten, welche natürlich genau zu beachten sind; viele Niederschläge sind flockig und sehr voluminös, z. B. Thonerdehydrat; andere fast durchsichtig, ganz gelatinös, daher fast unsichtbar, z. B. Kieselsäurehydrat; andere sind pulverig, ohne indessen ein krystallinisches Aussehen zu besitzen, z. B. schwefelsaures Bleioxyd; wieder andere sind direct krystallinisch, sie zeigen dann im auffallenden Lichte, namentlich directem Sonnenlicht betrachtet ein eigenthümliches

Schimmern, hervorgebracht durch die Reflexion des Lichtes an den spiegelnden Flächen der kleinen Kryställchen, welche häufig schon mit einer Loupe deutlich erkannt werden können, z. B. phosphorsaure Ammoniak-Magnesia; noch andere sind anfangs amorph, flockig und voluminös, werden aber nach einiger Zeit krystallinisch und nehmen dabei ausserordentlich an Volum ab, z. B. kohlensaurer Kalk. Endlich ist auch die etwaige Löslichkeit der Niederschläge zu beachten; viele sind nicht ganz unlöslich in Wasser, sondern nur schwer löslich; in Folge dessen entstehen sie nicht in stark verdünnten Lösungen oder lassen sich durch Zusatz von viel Wasser wieder zum Verschwinden bringen, z. B. Chlorblei, schwefelsaurer Kalk. Viele dagegen sind in Wasser so gut wie ganz unlöslich, z. B. schwefelsaurer Baryt, lösen sich aber auf Zusatz einer Säure, z. B. oxalsaurer Kalk, oder eines Alkalis, z. B. Arsensulfür, oder von Ammoniak, z. B. Chlorsilber; manche lösen sich auch direct in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auf, so wird z. B. durch Natronlauge aus Zinklösungen Zinkoxydhydrat gefällt, welches sich dann in einem Ueberschusse der Natronlauge wieder auflöst.

2) *Es findet ein Farbenwechsel statt*, und zwar ganz gleichgültig ob die Flüssigkeiten, welche behufs Anstellung der Reactionen gemischt werden, farblos oder farbig waren, resp. sich färben oder entfärben, oder ihre Farbe ändern. So färbt sich eine bis zur Farblosigkeit verdünnte Eisenchloridlösung mit einer farblosen Lösung von Schwefelcyankalium roth; die rothe Lösung von Uebermangansäure wird dagegen durch Oxalsäure entfärbt; eine grüne Nickellösung wird durch Ammoniak blau, eine rothe Chromsäurelösung durch Ammoniak gelb, durch Alkohol aber grün gefärbt. Noch ist besonders darauf zu achten, dass man, wenn die Flüssigkeit sehr dunkel oder ganz undurchsichtig werden sollte, nicht sofort glaubt, es sei ein Niederschlag entstanden; in solchem Falle muss man stets an einer dünnen Schichte der Flüssigkeit sich von der Durchsichtigkeit derselben oder dem Vorhandensein eines Niederschlages zu überzeugen suchen.

3) *Es entsteht ein Aufbrausen.* Diese Erscheinung tritt nur dann ein, wenn im Verlaufe der Reaction ein Körper ausgeschieden wird, welcher bei dem herrschenden Druck und Temperatur gasförmig ist und von der anwesenden Flüssigkeit nicht absorbirt wird. Wieviel hierbei namentlich auch auf den letzterwähnten Umstand ankömmt, ersieht man z. B. daraus, dass verdünnte Schwefelsäure mit Kochsalz nicht aufbraust, weil das entstehende Chlorwasserstoffgas in der umgebenden Flüssigkeit leicht löslich ist, dass aber starkes Aufbrausen, also starke Gasentwicklung eintritt, wenn man concentrirte Schwefelsäure auf Kochsalz giesst, weil von dieser das Chlorwasserstoffgas nicht absorbirt wird.

Die erwähnten Erscheinungen können selbstverständlich auch

gleichzeitig auftreten, z. B. können zwei farblose Flüssigkeiten einen farbigen Niederschlag erzeugen (arsensaures Silberoxyd), oder ein gefärbtes Gas entwickeln (Chlor), oder die Flüssigkeit wechselt die Farbe, während ein farbloser Niederschlag entsteht (Schwefel aus Chromsäure und Schwefelwasserstoff), etc.

Ausserdem können aber auch Fälle vorkommen, in denen sich eine Reaction wirklich vollzieht ohne dass eine der angeführten Erscheinungen aufträte; unter diesen Umständen lässt sich häufig eine merkliche Temperaturveränderung nachweisen, z.B. beim Sättigen von Natronlauge mit Salpetersäure etc., bisweilen dagegen fehlt anscheinend auch diese, offenbar weil sie zu gering ist, um ohne feinere Hülfsmittel beobachtet werden zu können, z. B. bei der Umsetzung von salpetersaurem Quecksilberoxyd und Kochsalz zu Quecksilberchlorid und salpetersaurem Natron.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen wollen wir die Wirkungsweise der einzelnen hauptsächlichsten Reagentien näher ins Auge fassen. Es sind dies folgende: 1) Schwefelwasserstoff, 2) Schwefelammonium, 3) Kalilauge (oder Natronlauge), 4) Ammoniak, 5) kohlensaures Natron nnd 6) kohlensaures Ammon. Diese Reagentien werden zur Erkennung der Basen benutzt; für die Erkennung der Säuren benöthigt man noch: 7) Chlorbaryum, 8) Essigsaures Bleioxyd und 9) Salpetersaures Silberoxyd.

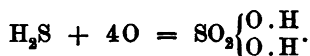
1) Schwefelwasserstoff, H_2S.

Der Schwefelwasserstoff ist eine Verbindung von 1 At. zweiwerthigen Schwefels mit 2 At. Wasserstoff; er ist ein farbloses, wie faule Eier riechendes, sehr giftiges Gas, welches von Wasser in geringer Menge absorbirt wird. Diese Auflösung, das Schwefelwasserstoffwasser, setzt bei Berührung mit der atmosphärischen Luft bald Schwefel ab, welcher durch den Sauerstoff unter Wasserbildung ausgeschieden wird:



$$H_2S + O = H_2O + S;$$

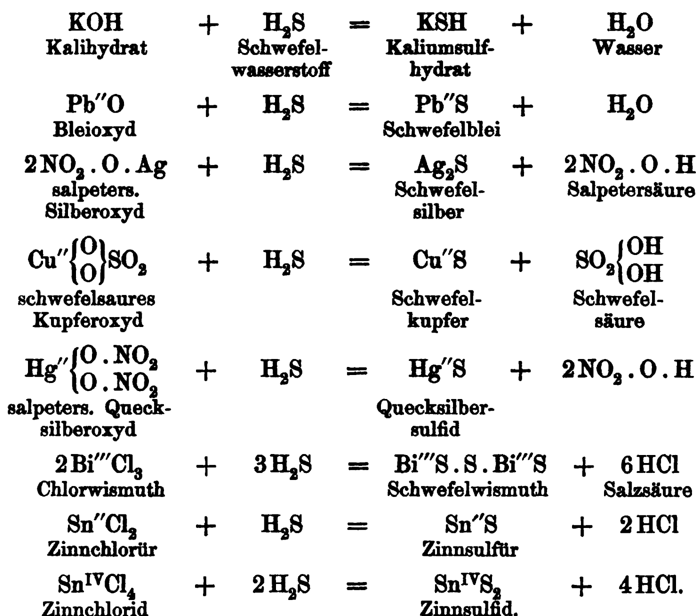
ein geringer Theil des Schwefelwasserstoffs wird auch zu Schwefelsäure oxydirt:



$$H_2S + 4O = SO_2\begin{cases}O.H\\O.H\end{cases}.$$

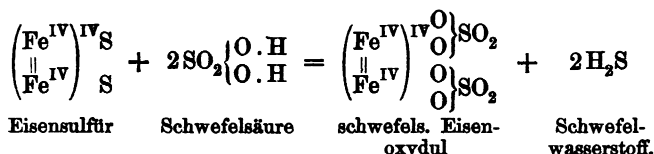
Bringt man Schwefelwasserstoff mit Metalloxyden oder Metallsalzen zusammen, so findet häufig eine doppelte Zersetzung statt; der Sauerstoff, welcher mit dem Metall verbunden war, tritt mit dem Wasserstoff in Verbindung, dagegen verbinden sich das Metall und der Schwefel. Im Allgemeinen kann man also sagen, dass der Wasserstoff und das Metall ihre Plätze tauschen, und zwar ist hierbei die Anzahl der Wasserstoffatome stets gleich der Summe

der activen Affinitätseinheiten der Metallatome. Nachstehende Beispiele werden die Zersetzung erläutern:



KOH Kalihydrat	+	H_2S Schwefelwasserstoff	=	KSH Kaliumsulfhydrat	+			H_2O Wasser
$Pb''O$ Bleioxyd	+	H_2S	=	$Pb''S$ Schwefelblei	+			H_2O
$2NO_2.O.Ag$ salpeters. Silberoxyd	+	H_2S	=	Ag_2S Schwefelsilber	+			$2NO_2.O.H$ Salpetersäure
$Cu''\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}SO_2$ schwefelsaures Kupferoxyd	+	H_2S	=	$Cu''S$ Schwefelkupfer	+			$SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ Schwefelsäure
$Hg''\left\{\begin{matrix}O.NO_2\\O.NO_2\end{matrix}\right.$ salpeters. Quecksilberoxyd	+	H_2S	=	$Hg''S$ Quecksilbersulfid	+			$2NO_2.O.H$
$2Bi'''Cl_3$ Chlorwismuth	+	$3H_2S$	=	$Bi'''S.S.Bi'''S$ Schwefelwismuth		+		$6HCl$ Salzsäure
$Sn''Cl_2$ Zinnchlorür	+	H_2S	=	$Sn''S$ Zinnsulfür		+		$2HCl$
$Sn^{IV}Cl_4$ Zinnchlorid	+	$2H_2S$	=	$Sn^{IV}S_2$ Zinnsulfid.		+		$4HCl.$

Von den entstehenden Schwefelmetallen sind die meisten in Wasser unlöslich (und gefärbt), sie scheiden sich daher beim Zusammenbringen von Schwefelwasserstoff mit den betreffenden Metalllösungen als Niederschläge aus; sie sind aber zum Theil in Säuren löslich, von denen sie unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Metallsalz zersetzt werden, z. B.:



$$\left(\begin{matrix}Fe^{IV}\\ \|\\ Fe^{IV}\end{matrix}\right)\begin{matrix}^{IV}S\\ \\ S\end{matrix} + 2SO_2\left\{\begin{matrix}O.H\\O.H\end{matrix}\right. = \left(\begin{matrix}Fe^{IV}\\ \|\\ Fe^{IV}\end{matrix}\right)\begin{matrix}^{IV}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\}SO_2\\ \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\}SO_2\end{matrix} + 2H_2S$$

Eisensulfür — Schwefelsäure — schwefels. Eisenoxydul — Schwefelwasserstoff.

Nach diesem Verhalten ihrer Sulfide lassen sich die schweren Metalle in 2 grosse Gruppen trennen:

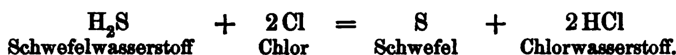
1) solche, die schon aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, und

2) solche, die aus saurer Lösung nicht, wohl aber aus alkalischer (unvollständig aus neutraler) gefällt werden.

Die zur ersten Gruppe gehörigen Metalle werden jedoch nur dann vollständig als Schwefelmetalle ausgefällt, wenn die Lösungen

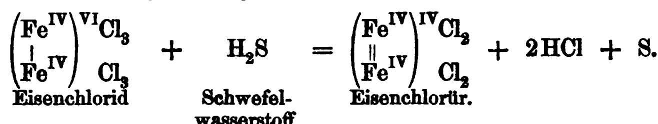
nicht zuviel freie Säure enthalten, also verdünnt, und namentlich auch kalt sind, da selbst verdünnte warme Salpetersäure und warme starke Salzsäure stark lösend wirken; aus diesem Grunde bleibt alsdann die Fällung unvollständig. Verdünnt man aber eine solche salzsaure Flüssigkeit mit Wasser, so tritt alsbald die Fällung ein.

In manchen Fällen wirkt der Schwefelwasserstoff auch reducirend, und zwar geschieht dies stets unter Abscheidung von Schwefel. Aehnlich wie freier Sauerstoff (s. oben) wirken freies Chlor, Brom und Jod; unter Abscheidung von Schwefel bildet sich Chlorwasserstoff etc., z. B.:



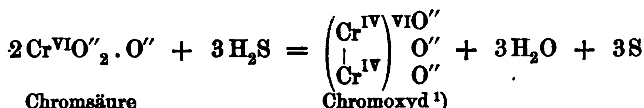
$$\underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} + \underset{\text{Chlor}}{2Cl} = \underset{\text{Schwefel}}{S} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{2HCl}$$

Ferner werden durch Schwefelwasserstoff reducirt: Eisenoxyd in saurer Lösung zu Oxydul:



$$\underset{\text{Eisenchlorid}}{\begin{pmatrix} Fe^{IV} \\ | \\ Fe^{IV} \end{pmatrix}^{VI} \begin{matrix} Cl_3 \\ \\ Cl_3 \end{matrix}} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} = \underset{\text{Eisenchlorür.}}{\begin{pmatrix} Fe^{IV} \\ \| \\ Fe^{IV} \end{pmatrix}^{IV} \begin{matrix} Cl_2 \\ \\ Cl_2 \end{matrix}} + 2HCl + S.$$

Chromsäure in saurer und alkalischer Lösung zu Chromoxyd:



$$\underset{\text{Chromsäure}}{2Cr^{VI}O''_2 . O''} + 3H_2S = \underset{\text{Chromoxyd [1]}}{\begin{pmatrix} Cr^{IV} \\ | \\ Cr^{IV} \end{pmatrix}^{VI} \begin{matrix} O'' \\ O'' \\ O'' \end{matrix}} + 3H_2O + 3S$$

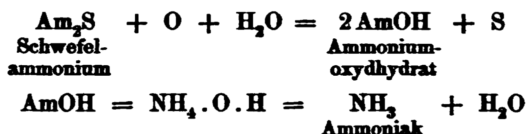
Arsensäure in saurer Lösung zu arseniger Säure, ferner Salpetersäure (daher es kommen kann, dass ein Metall, welches aus salzsaurer Lösung nicht gefällt wird, beim langen Durchleiten von Schwefelwasserstoff aus salpetersaurer Lösung vollständig ausgefällt wird, da die freiwerdende Salpetersäure sofort zersetzt wird), Chlor-, Brom- und Jodsäure, die Säuren des Mangans, schweflige Säure, etc.

2) Schwefelammonium, $(NH_4)_2S$.

Das Schwefelammonium ist eine Verbindung von 2 At. Ammonium (= 1 At. fünfwerthigen Stickstoffs + 4 At. Wasserstoff) mit 1 At. zweiwerthigen Schwefels; es erhält demnach die Formel $S''\begin{cases}(N^VH_4) \\ (N^VH_4)\end{cases}$ oder kürzer Am_2S, indem man das Zeichen des Ammoniums NH_4 = Am setzt. Die anfangs farblose wässrige Lösung dieser Verbindung färbt sich an der Luft nach und nach gelb;

[1]) Selbstverständlich tritt bei dieser Reaction kein *wasserfreies* Chromoxyd auf, sondern dasselbe bleibt in der anwesenden Säure oder Alkali gelöst; obige Gleichung soll nur schematisch den Reductionsprocess verdeutlichen.

durch den Sauerstoff der Luft wird nämlich ein Theil Schwefel vom Ammonium getrennt unter Bildung von Ammoniumoxydhydrat, welches aber sofort in Ammoniak und Wasser zerfällt:



$$\underset{\text{Schwefelammonium}}{Am_2S} + O + H_2O = \underset{\text{Ammoniumoxydhydrat}}{2\,AmOH} + S$$

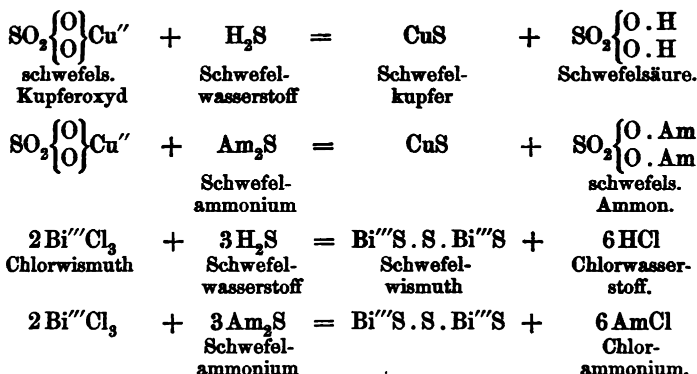
$$AmOH = NH_4.O.H = \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + H_2O$$

der abgeschiedene Schwefel aber löst sich im unzersetzten Schwefelammonium auf unter Bildung von Polysulfuret:



$$Am_2S + S = \underset{\text{Zweifachschwefelammonium.}}{Am.S.S.Am}$$

Das Schwefelammonium wirkt ganz ähnlich wie der Schwefelwasserstoff; gleich diesem giebt es beim Zusammentreffen mit Metallverbindungen Veranlassung zur Entstehung von Schwefelmetallen. Während jedoch bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff stets eine Säure frei wurde, indem an die Stelle des Metallatoms des betreffenden Salzes ein oder mehrere Wasserstoffatome treten, kann dies bei Fällung mittelst Schwefelammoniums nicht geschehen, es bildet sich vielmehr stets eine der angewandten Metallverbindung entsprechende Ammoniumverbindung und der Neutralitätszustand der Lösung bleibt daher ungeändert. Folgende Gleichungen werden diesen wichtigen Unterschied der Wirkung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium erläutern:



$$\underset{\text{schwefels. Kupferoxyd}}{SO_2\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Cu''} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} = \underset{\text{Schwefelkupfer}}{CuS} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{SO_2\left\{\begin{matrix}O.H\\O.H\end{matrix}\right.}$$

$$SO_2\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Cu'' + \underset{\text{Schwefelammonium}}{Am_2S} = CuS + \underset{\text{schwefels. Ammon.}}{SO_2\left\{\begin{matrix}O.Am\\O.Am\end{matrix}\right.}$$

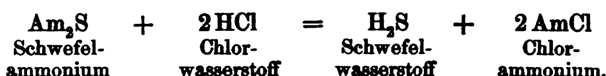
$$\underset{\text{Chlorwismuth}}{2\,Bi'''Cl_3} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{3\,H_2S} = \underset{\text{Schwefelwismuth}}{Bi'''S.S.Bi'''S} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{6\,HCl}$$

$$2\,Bi'''Cl_3 + \underset{\text{Schwefelammonium}}{3\,Am_2S} = Bi'''S.S.Bi'''S + \underset{\text{Chlorammonium.}}{6\,AmCl}$$

Infolge dieses Umstandes, dass die Neutralität der Lösungen nicht geändert wird, werden durch Schwefelammonium auch solche Metalle aus neutralen Lösungen vollständig gefällt werden, welche durch Schwefelwasserstoff nur aus alkalischen Lösungen niedergeschlagen werden.

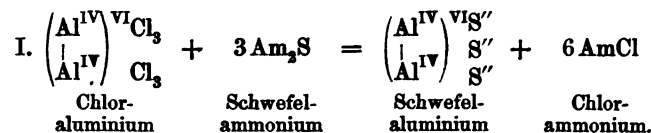
Durch Säuren wird das Schwefelammonium zersetzt, gerade wie die Sulfide derjenigen Metalle, welche durch Schwefelwasser-

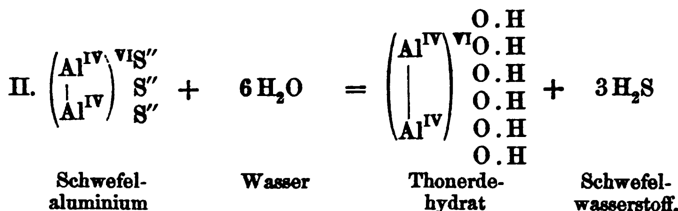
stoff aus saurer Lösung nicht gefällt werden; es entweicht Schwefelwasserstoff und eine Ammoniumverbindung wird gebildet, z. B.:

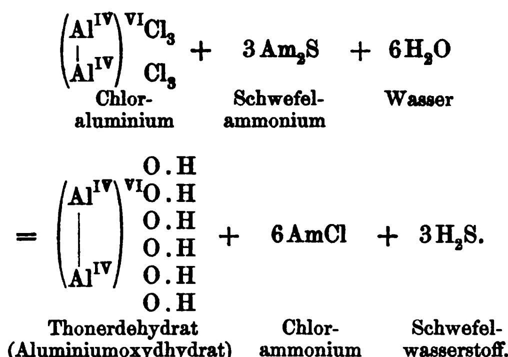


Setzt man also Schwefelammonium zu einer sauren Lösung eines Metalls, welche durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird, so tritt die Fällung nicht eher ein, als bis alle freie Säure zur Zersetzung von Schwefelammonium verbraucht und auf diese Weise eine neutrale Flüssigkeit hergestellt worden ist. Aus diesem Grunde muss man eine saure Flüssigkeit vor dem Zusatz von Schwefelammonium stets mit Ammoniak oder kohlensaurem Natron neutralisiren. Beiläufig ist noch zu erwähnen, dass die durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium gefällten Metallsulfide häufig an der Luft sich äusserst leicht oxydiren, namentlich im feuchten Zustande; es bilden sich hierbei, ganz analog wie bei der Oxydation des Schwefelwasserstoffs selbst, theils Metalloxydhydrate unter Abscheidung von Schwefel, theils schwefelsaure Salze. Da diese letzteren in Wasser meist löslich sind, so würde man beim Auswaschen solcher theilweise oxydirter Niederschläge einen Verlust haben; man verhindert deshalb die besprochene Oxydation durch Zusatz von etwas Schwefelwasserstoff, resp. Schwefelammonium zum Aussüsswasser.

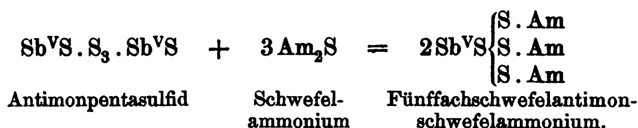
In einigen Fällen wirkt das Schwefelammonium anders, als oben erläutert wurde, insofern als durch dasselbe nicht Metallsulfide, sondern die entsprechenden Metalloxydhydrate gefällt werden. Es beruht dies darauf, dass die betreffenden Sulfide sich in statu nascendi sofort mit den Elementen des Wassers umsetzen zu Oxydhydraten und Schwefelwasserstoff, welcher entweder entweicht oder in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Die ganze Zersetzung erfolgt also in 2 Phasen, wie nachstehende Gleichungen veranschaulichen:



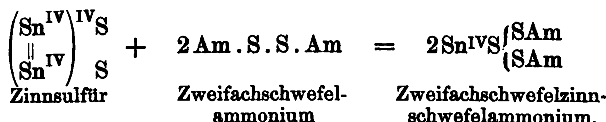




Eine fernere Anwendung erleidet das Schwefelammonium zur Trennung der aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällten Sulfide. Es wurde bereits erwähnt, dass die Sulfide, gerade wie die Oxyde, theils saurer, theils basischer, theils indifferenter Natur sind; die beiden ersteren verbinden sich mit einander zu sog. Sulfosalzen, von denen die mit alkalischer Basis in Wasser löslich sind. In Folge der Bildung solcher Salze ist das Schwefelammonium im Stande, saure Sulfide (namentlich die des Zinns, Arsens, Antimons, Goldes und Platins) aufzulösen; mit Antimonpentasulfid bildet sich z. B. die Verbindung:



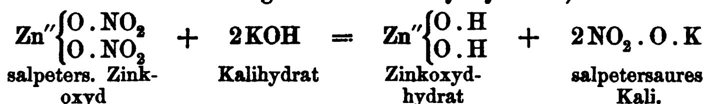
Wird zur wässrigen Lösung eines solchen Sulfosalzes eine Säure hinzugefügt, so wird das Schwefelammonium, wie schon erwähnt, zersetzt, und das saure Sulfid fällt aus. Ist das Schwefelammonium gelb gefärbt, enthält dasselbe also Mehrfachschwefelammonium, so kann die Auflösung des Schwefelmetalls von einer Oxydation begleitet sein; so löst sich z. B. das braune Zinnsulfür nicht in farblosem Einfach-, wohl aber in gelbem Zweifachschwefelammonium auf zu Zweifachschwefelzinnschwefelammonium:



Schliesslich sei noch erwähnt, dass sich Schwefelnatrium und Schwefelkalium dem Schwefelammonium völlig analog verhalten.

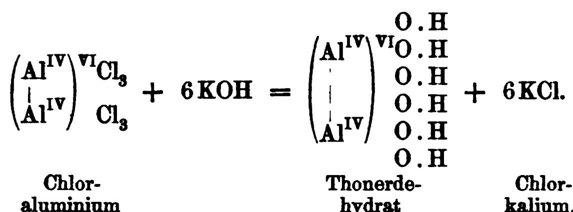
3) Kalilauge (oder Natronlauge), KOH.

Mit diesem Namen bezeichnet man die wässrige Auflösung von Kalium- (oder Natrium-)oxydhydrat, einer Verbindung von 1 At. zweiwerthigen Sauerstoffs mit je 1 At. Kalium (Natrium) und Wasserstoff: KO″H(NaO″H). Beim Zusammenbringen von Kalilauge mit Metalllösungen findet stets doppelte Zersetzung statt; das Kalium und das andere Metall tauschen ihre Plätze aus und es entstehen Niederschläge von Metalloxydhydraten, z. B.:



$$Zn''\begin{cases}O.NO_2\\O.NO_2\end{cases} + 2KOH = Zn''\begin{cases}O.H\\O.H\end{cases} + 2NO_2.O.K$$

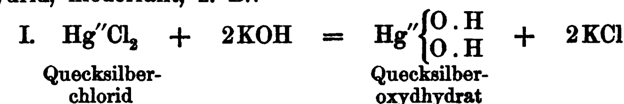
salpeters. Zinkoxyd — Kalihydrat — Zinkoxydhydrat — salpetersaures Kali.



$$\left(\begin{matrix}Al^{IV}\\|\\Al^{IV}\end{matrix}\right)^{VI}\begin{matrix}Cl_3\\Cl_3\end{matrix} + 6KOH = \left(\begin{matrix}Al^{IV}\\|\\Al^{IV}\end{matrix}\right)^{VI}\begin{matrix}O.H\\O.H\\O.H\\O.H\\O.H\\O.H\end{matrix} + 6KCl.$$

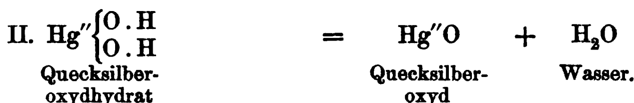
Chloraluminium — Thonerdehydrat — Chlorkalium.

Bisweilen jedoch zersetzen sich diese Metalloxydhydrate sofort in Wasser und Metalloxyd, welches letztere nun wasserfrei, als Anhydrid, niederfällt, z. B.:



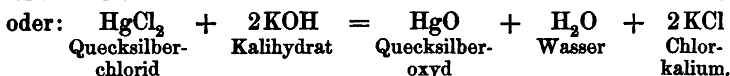
$$\text{I.}\quad Hg''Cl_2 + 2KOH = Hg''\begin{cases}O.H\\O.H\end{cases} + 2KCl$$

Quecksilberchlorid — Quecksilberoxydhydrat



$$\text{II.}\quad Hg''\begin{cases}O.H\\O.H\end{cases} = Hg''O + H_2O$$

Quecksilberoxydhydrat — Quecksilberoxyd — Wasser.



$$\text{oder:}\quad HgCl_2 + 2KOH = HgO + H_2O + 2KCl$$

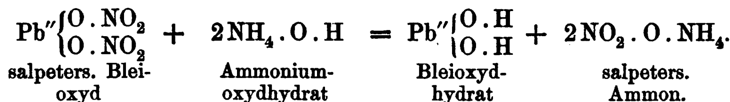
Quecksilberchlorid — Kalihydrat — Quecksilberoxyd — Wasser — Chlorkalium.

Kupferoxydhydrat erfährt eine ähnliche Zersetzung erst nach längerer Zeit oder beim Erhitzen mit der Flüssigkeit. Manche Metalloxydhydrate sind in Kalilauge auflöslich unter Bildung salzartiger Verbindungen, in denen das Metalloxyd die Rolle der Säure spielt, z. B. Zinkoxydkali = $Zn''\begin{cases}O.K\\O.K\end{cases}$, ferner Thonerdekali, Bleioxydkali u. s. f. Endlich ist wohl zu beachten, dass in sauren Flüssigkeiten erst dann ein Niederschlag durch Kalilauge entstehen, resp. bleibend werden kann, nachdem sämmtliche vorhandene freie Säure durch Kali gesättigt ist.

Genau wie Kalilauge wirkt die Natronlauge.

4) Ammoniak, NH_3.

Das Ammoniak ist eine Verbindung von 1 At. dreiwerthigen Stickstoffs mit 3 At. Wasserstoff: $N'''H_3$. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es ein farbloses Gas von äusserst stechendem Geruch, welches in sehr grosser Menge und äusserst leicht von Wasser absorbirt wird; man benutzt diese wässrige Lösung als Reagens. Die Einwirkung des wässrigen Ammoniaks auf Metalllösungen ist verschieden, meist gleich der des Kalihydrats; es verhält sich dann wie eine Lösung von Ammoniumoxydhydrat ($NH_4.OH = AmOH = NH_3 + H_2O$) und fällt Metalloxydhydrate unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniumverbindungen, z. B.:



$$Pb''\begin{cases}O.NO_2\\O.NO_2\end{cases} + 2NH_4.O.H = Pb''\begin{cases}O.H\\O.H\end{cases} + 2NO_2.O.NH_4.$$

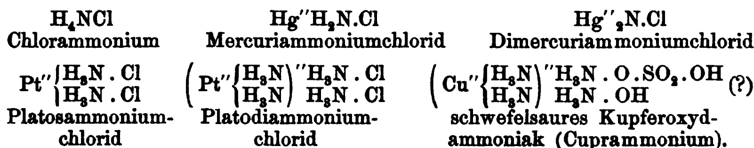
salpeters. Bleioxyd — Ammoniumoxydhydrat — Bleioxydhydrat — salpeters. Ammon.

Viele Metalloxydhydrate lösen sich in überschüssigem Ammoniak auf unter Bildung von Verbindungen, deren Constitution noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt ist. Setzen wir z. B. zu einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd wenig Ammoniak, so entsteht zunächst ein Niederschlag von basischem Salz, welcher sich jedoch äusserst leicht in einem Ueberschuss von Ammoniak löst. Die so erhaltene Lösung enthält die Verbindung: ($CuSO_4 + 4H_3N + H_2O$) — schwefelsaures Kupferoxydammoniak.[1]) In ähnlicher Weise verhalten sich noch viele andere Metalloxyde; aus den Lösungen der Quecksilberoxyde werden durch Ammoniak sofort ammoniakalische Quecksilberverbindungen gefällt.

Das Ammoniak zeigt noch in einem anderen Falle ein eigenthümliches Verhalten; gewisse Metalloxyde nämlich, welche aus neutralen Lösungen durch Ammoniak niedergeschlagen werden, werden aus sauren Lösungen, selbst wenn sie an und für sich in Ammoniak unlöslich sind, durch Ammoniak nicht gefällt. Es gehören hierher die Magnesia und die mit derselben isomorphen Metalloxyde. Die Salze dieser Basen bilden mit Ammonsalzen eigenthümliche Doppelsalze, welche durch freies Ammoniak nicht zersetzt werden; die Neigung zur Bildung dieser Verbindung ist so gross,

---

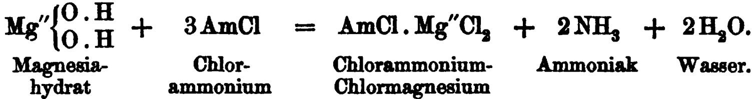
[1]) Diese und ähnliche Verbindungen (welche empirisch aus einem Metallsalz + Ammoniak bestehen) lassen sich als Ammoniumverbindungen betrachten, in denen Wasserstoff durch Metalle oder metallhaltige Ammoniumradicale ersetzt ist; z. B.:



H_4NCl Chlorammonium — $Hg''H_2N.Cl$ Mercuriammoniumchlorid — $Hg''_2N.Cl$ Dimercuriammoniumchlorid

$Pt''\begin{cases}H_3N.Cl\\H_3N.Cl\end{cases}$ Platosammoniumchlorid — $\left(Pt''\begin{cases}H_3N\\H_3N\end{cases}\right)''\begin{matrix}H_3N.Cl\\H_3N.Cl\end{matrix}$ Platodiammoniumchlorid — $\left(Cu''\begin{cases}H_3N\\H_3N\end{cases}\right)''\begin{matrix}H_3N.O.SO_2.OH\\H_3N.OH\end{matrix}$ (?) schwefelsaures Kupferoxydammoniak (Cuprammonium).

dass sich die betreffenden Oxydhydrate in den wässrigen Auflösungen von Ammonsalzen leicht auflösen, z. B. Magnesia. Diese löst sich leicht in Salmiaklösung, unter Bildung von Chlorammoniumchlormagnesium und freiem Ammoniak:



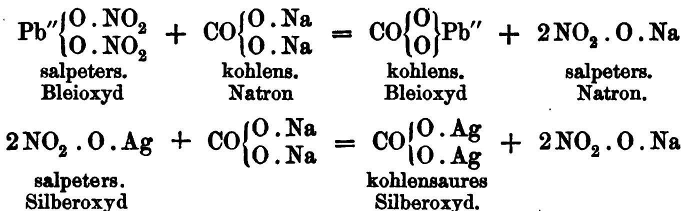
$$Mg''\left\{\begin{matrix} O.H \\ O.H \end{matrix}\right. + 3\,AmCl = AmCl.Mg''Cl_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O.$$

Magnesiahydrat — Chlorammonium — Chlorammonium-Chlormagnesium — Ammoniak — Wasser.

Man kann daher gleich von vornherein die Fällung der Magnesia und ähnlicher Oxyde durch Ammoniak aus einer neutralen Lösung verhindern, wenn man Salmiak in genügender Menge zusetzt; war die Lösung aber sauer, so wird natürlich das zuerst zugesetzte Ammoniak zur Bildung von Ammonsalz verwendet, welches dann seinerseits (wenn in genügender Menge vorhanden) aus dem oben angeführten Grunde die Fällung des Oxydes verhindert. Will man also eine saure Flüssigkeit mit Ammoniak auf einen Gehalt an Magnesia etc. prüfen, so muss man vor dem Zusatz von Ammoniak die freie Säure erst durch kohlensaures Natron oder Natronlauge abstumpfen; fügt man jetzt zu der neutralisirten Flüssigkeit Ammoniak, so entsteht ein Niederschlag. Aber selbst unter diesen Umständen kann die Fällung des betreffenden Oxydes nicht vollständig sein, da durch das während der Reaction selbst gebildete Ammonsalz stets ein Theil in Lösung erhalten wird.

5) Kohlensaures Natron, $CO\left\{\begin{matrix} O.Na \\ O.Na \end{matrix}\right.$.

Das kohlensaure Natron ist das neutrale Natronsalz der zweibasischen Kohlensäure, d. h. eine Verbindung des zweiwerthigen Carbonyls (CO)″ mit 2 At. zweiwerthigen Sauerstoffs, deren beide übrigen Affinitäten durch je 1 At. Natrium gesättigt sind: $CO''\left\{\begin{matrix} O''.Na \\ O''.Na \end{matrix}\right.$; es ist ein farbloses, in Wasser leicht lösliches Salz von alkalischer Reaction. Zu den Lösungen anderer Metalle hinzugefügt, bewirkt es stets doppelte Zersetzung, indem die Natriumatome mit den anderen Metallatomen ihre Plätze wechseln, z. B.:



$$Pb''\left\{\begin{matrix} O.NO_2 \\ O.NO_2 \end{matrix}\right. + CO\left\{\begin{matrix} O.Na \\ O.Na \end{matrix}\right. = CO\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}Pb'' + 2\,NO_2.O.Na$$

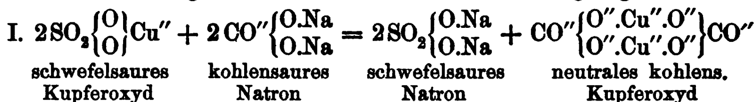
salpeters. Bleioxyd — kohlens. Natron — kohlens. Bleioxyd — salpeters. Natron.

$$2\,NO_2.O.Ag + CO\left\{\begin{matrix} O.Na \\ O.Na \end{matrix}\right. = CO\left\{\begin{matrix} O.Ag \\ O.Ag \end{matrix}\right. + 2\,NO_2.O.Na.$$

salpeters. Silberoxyd — kohlensaures Silberoxyd.

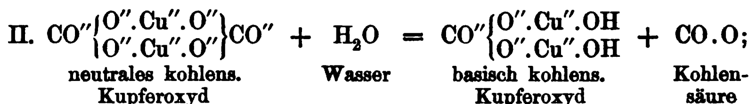
Die entstehenden kohlensauren Salze sind in Wasser unlöslich (mit Ausnahme der der Alkalien und des Thalliums); häufig bilden

sich auch nicht neutrale, sondern basische Salze, indem erstere durch Wasser zersetzt werden. Infolge dessen entweicht ein Theil Kohlensäure, auch wenn das kohlensaure Natron zu einer ganz neutralen Lösung eines solchen Metallsalzes hinzugefügt wird:



$$\text{I. } 2SO_2\begin{Bmatrix}O\\O\end{Bmatrix}Cu'' + 2CO''\begin{Bmatrix}O.Na\\O.Na\end{Bmatrix} = 2SO_2\begin{Bmatrix}O.Na\\O.Na\end{Bmatrix} + CO''\begin{Bmatrix}O''.Cu''.O''\\O''.Cu''.O''\end{Bmatrix}CO''$$

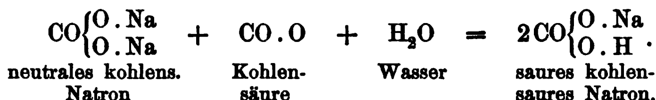
schwefelsaures Kupferoxyd — kohlensaures Natron — schwefelsaures Natron — neutrales kohlens. Kupferoxyd



$$\text{II. } CO''\begin{Bmatrix}O''.Cu''.O''\\O''.Cu''.O''\end{Bmatrix}CO'' + H_2O = CO''\begin{Bmatrix}O''.Cu''.OH\\O''.Cu''.OH\end{Bmatrix} + CO.O;$$

neutrales kohlens. Kupferoxyd — Wasser — basisch kohlens. Kupferoxyd — Kohlensäure

setzt man dagegen gleich von vornherein einen Ueberschuss von kohlensaurem Natron zu, so entweicht die frei werdende Kohlensäure nicht, sondern verbindet sich sofort wieder mit dem überschüssigen kohlensauren Natron zu saurem Salz:



$$CO\begin{Bmatrix}O.Na\\O.Na\end{Bmatrix} + CO.O + H_2O = 2CO\begin{Bmatrix}O.Na\\O.H\end{Bmatrix}.$$

neutrales kohlens. Natron — Kohlensäure — Wasser — saures kohlensaures Natron.

Alle in Wasser unlöslichen kohlensauren Salze sind in verdünnten Säuren löslich, wobei die Kohlensäure abgeschieden wird und sofort gasförmig entweicht, die Salze lösen sich unter Aufbrausen in Säuren. Deshalb kann durch kohlensaures Natron in einer sauren Metalllösung nicht eher ein bleibender Niederschlag erzeugt werden, als bis alle freie Säure neutralisirt ist.

6) Kohlensaures Ammon, $CO\begin{Bmatrix}O.Am\\O.Am\end{Bmatrix}$.

Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht vollkommen der des kohlensauren Natrons; an Stelle der beiden Natriumatome steht zweimal die Gruppe NH_4, Ammonium: $(CO)''\begin{Bmatrix}O.NH_4\\O.NH_4\end{Bmatrix}$. Die Wirkungsweise ist ganz ähnlich der des kohlensauren Natrons, nur ist das kohlensaure Ammon häufig im Stande, die erzeugten Niederschläge wieder aufzulösen, wenn es im Ueberschuss zugesetzt wird, und zwar unter Bildung ähnlicher Verbindungen, wie wir oben beim Ammoniak erläutert haben. —

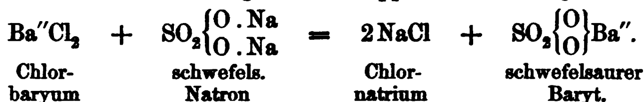
Die im Vorhergehenden hinsichtlich ihrer Wirksamkeit näher besprochenen Reagentien sind hauptsächlich zur Erkennung etwa vorhandener Basen (mit Ausnahme von Kali und Natron) geeignet; nur der Schwefelwasserstoff fällt einige Metallsäuren aus saurer Lösung aus. Die Säuren können auch durch die angeführten Reagentien nicht angezeigt werden, weil die in letzteren enthaltenen Basen mit allen Säuren lösliche Salze bilden; alle durch dieselben

hervorgebrachten Niederschläge (mit Ausnahme einiger Schwefelwasserstoffniederschläge) zeigen nur die Gegenwart gewisser Basen an. Zur Erkennung der Säuren muss man sich daher anderer Reagentien bedienen, nämlich solcher, durch welche umgekehrt die etwa anwesenden Säuren gefällt werden; dieser Anforderung entsprechen aber solche Basen, welche viel in Wasser unlösliche Salze bilden. Es geht hieraus hervor, dass im Grunde genommen jede Reaction in doppelter Richtung angewendet werden kann, nämlich sowohl zur Erkennung der betheiligten Base als auch der betheiligten Säure; doch ist leicht einzusehen, dass die Reaction häufig nur nach Einer Seite hin charakteristisch zu sein braucht.

Die hauptsächlichsten Reagentien auf Säuren sind folgende drei: 1) Chlorbaryum, 2) Essigsaures Bleioxyd und 3) Salpetersaures Silberoxyd. Dieselben wirken sämmtlich auf die nämliche Art, durch doppelte Zersetzung, durch welche unlösliche Salze der in ihnen enthaltenen Basen mit den noch unbekannten zu bestimmenden Säuren gebildet werden. Auch hier sind Farbe, äussere Beschaffenheit und Löslichkeit der Niederschläge wohl zu beachten.

1) Chlorbaryum, $BaCl_2$.

Das Chlorbaryum ist eine Verbindung von 1 At. des zweiwerthigen Metalls Baryum mit 2 At. Chlor; es ist weiss, krystallinisch und löst sich leicht in Wasser. Es giebt mit den Salzen vieler Säuren Niederschläge durch doppelte Zersetzung, z. B.:



$$Ba''Cl_2 + SO_2\begin{cases} O.Na \\ O.Na \end{cases} = 2NaCl + SO_2\begin{Bmatrix} O \\ O \end{Bmatrix}Ba''.$$

Chlorbaryum	schwefels. Natron	Chlornatrium	schwefelsaurer Baryt.

Die entstandenen Niederschläge sind auf ihre Löslichkeit in *verdünnter* Salz- oder Salpetersäure zu prüfen; verdünnte Säuren muss man deshalb anwenden, weil eine Chlorbaryumlösung mit *concentrirter* Salz- oder Salpetersäure krystallinische, auf Wasserzusatz leicht verschwindende Niederschläge von Chlorbaryum oder salpetersaurem Baryt giebt. Hat man übrigens in einer Lösung, welche auf Säuren untersucht werden soll, Basen, welche durch Salzsäure gefällt werden (z. B. Silberoxyd), so wendet man anstatt des Chlorbaryums salpetersauren Baryt an und prüft die Löslichkeit des etwa entstehenden Niederschlags mit Salpetersäure.

2) Essigsaures Bleioxyd, $Pb''\begin{cases} O.CO.CH_3 \\ O.CO.CH_3 \end{cases}$.

Das neutrale essigsaure Bleioxyd entsteht durch Substitution des Hydroxylwasserstoffs in 2 At. einbasischer Essigsäure: $CH_3.CO.O.H$ durch 1 At. zweiwerthigen Bleis: $\begin{matrix} CH_3.CO.O \\ CH_3.CO.O \end{matrix}\Big\}Pb''$; es ist farblos,

krystallisirt leicht und ist in Wasser leicht löslich. Es wirkt genau wie Chlorbaryum; die entstehenden Niederschläge sind auf ihre Löslichkeit in verdünnter Salpetersäure zu prüfen.

3) Salpetersaures Silberoxyd, $NO_2 . O . Ag$.

Das salpetersaure Silberoxyd entsteht durch Substitution des Hydroxylwasserstoffs in 1 At. einbasischer Salpetersäure $NO_2 . O . H$ durch 1 At. einwerthiges Silber: $NO_2 . O . Ag$; es ist farblos, leicht krystallisirbar und leicht löslich in Wasser. Auch hier gilt im Allgemeinen das oben beim Chlorbaryum erwähnte; die Niederschläge, welche man vermittelst dieses Reagens erhält, sind auf ihre Löslichkeit sowohl in Salpetersäure als auch in Ammoniak zu untersuchen. Bei dieser letzteren Probe hat man selbstverständlich wohl darauf zu achten, dass keine Körper vorhanden sind, welche durch Ammoniak aus ihren Lösungen gefällt werden. —

Die aufgeführten neun Reagentien werden im Gange der Analyse so vielfach und so constant angewendet, dass das Verhalten jeder Base und jeder Säure gegen dieselben mit Sicherheit bekannt sein muss, und dies um so mehr, als wir uns derselben bedienen, um die verschiedenen Körper in Gruppen zu theilen und aus den Lösungen abzuscheiden. Bringt z. B. Schwefelwasserstoff in einer angesäuerten Lösung einen schwarzen Niederschlag hervor, so schliessen wir daraus auf die Anwesenheit von Blei, Kupfer etc.; entsteht dagegen kein Niederschlag durch genanntes Reagens, so ist dies ein Beweis dafür, dass die genannten Metalle nicht anwesend sind. Die Erscheinungen, welche wir beim Hinzufügen der anderen Reagentien beobachten, berechtigen uns zu ähnlichen Schlüssen, die sich nach dem Angeführten leicht von selbst ergeben.

Es giebt nun noch eine Anzahl Reagentien, welche nicht die ausgedehnte Anwendung erleiden, wie die bisher genannten; man bedient sich ihrer vielmehr nur in gewissen Fällen, wenn es sich darum handelt, die An- oder Abwesenheit eines Körpers mit grösstmöglicher Schärfe und Sicherheit zu beweisen, oder einen Körper von einem anderen scharf zu trennen. In vielen Fällen findet bei der fraglichen Reaction ein ganz eigenthümlicher chemischer Prozess statt, wodurch sie aber für den betreffenden Körper characteristisch wird, bisweilen dagegen beruht das Characteristische lediglich darin, dass eine Fällung entsteht, manchmal von eigenthümlicher Farbe, oder dass ein Farbenwechsel der Flüssigkeit eintritt ohne Ausscheidung eines Niederschlages, während im Uebrigen der eigentliche, durch chemische Formeln und Gleichungen ausdrückbare Verlauf der Reaction ganz der gewöhnliche ist. Als Beispiel für die erstgenannte Art characteristischer Reactionen möge die braune Färbung dienen, welche Salpetersäure mit Eisen-

oxydulsalzen hervorbringt; für die zweite Art dagegen die Fällung des Silbers durch Salzsäure und lösliche Chlormetalle, die Rothfärbung von Eisenoxydsalzlösungen durch essigsaures Natron oder Rhodankalium etc.

Im Folgenden sollen zunächst noch einige Reagentien, welche öfters Anwendung finden, im Allgemeinen besprochen werden, die übrigen dagegen werden bei jeder Base, resp. Säure, speciell angeführt werden.

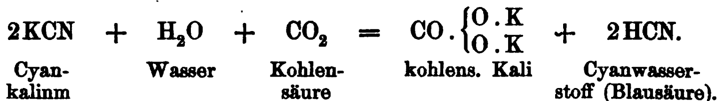
1) Cyankalium, KCN = KCy.

Das Cyankalium ist eine Verbindung von 1 At. Kalium mit 1 At. des einwerthigen Radikals Cyan, welches selbst wieder eine Verbindung von 1 At. vierwerthigen Kohlenstoffs mit 1 At. dreiwerthigen Stickstoffs ist: $K(C^{IV}N''') = KCy$; es ist weiss, krystallinisch, sehr leicht löslich in Wasser, die wässrige Lösung zersetzt sich bald unter (Braunfärbung und) Entwicklung von Ammoniak:



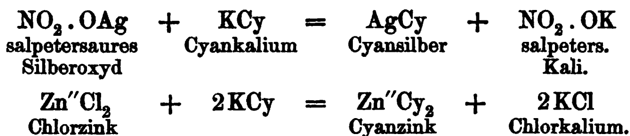
$$\underset{\text{Cyankalium}}{KCN} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{ameisens. Kali}}{H.CO.OK} + \underset{\text{Ammoniak}}{H_3N};$$

der Geruch nach Blausäure ist eine Folge der Einwirkung feuchter Kohlensäure:



$$\underset{\text{Cyankalinm}}{2KCN} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} = \underset{\text{kohlens. Kali}}{CO.\begin{cases}O.K\\O.K\end{cases}} + \underset{\text{Cyanwasserstoff (Blausäure)}}{2HCN.}$$

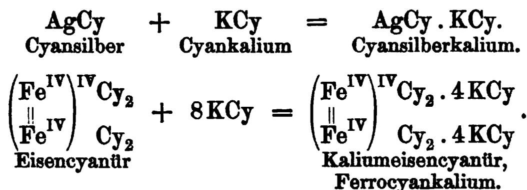
Mit den Salzen der meisten schweren Metalle giebt es in Wasser unlösliche Niederschläge von Cyanmetallen; dieselben entstehen durch doppelte Zersetzung, z. B.:



$$\underset{\text{salpetersaures Silberoxyd}}{NO_2.OAg} + \underset{\text{Cyankalium}}{KCy} = \underset{\text{Cyansilber}}{AgCy} + \underset{\text{salpeters. Kali.}}{NO_2.OK}$$

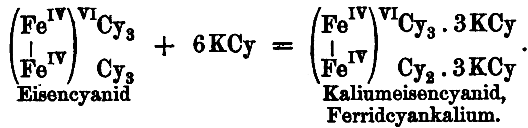
$$\underset{\text{Chlorzink}}{Zn''Cl_2} + 2KCy = \underset{\text{Cyanzink}}{Zn''Cy_2} + \underset{\text{Chlorkalium.}}{2KCl}$$

Diese Cyanmetalle sind in überschüssigem Cyankalium leicht löslich, indem sich Verbindungen derselben mit letzterem bilden, sog. Doppelcyanide, z. B.:



$$\underset{\text{Cyansilber}}{AgCy} + \underset{\text{Cyankalium}}{KCy} = \underset{\text{Cyansilberkalium.}}{AgCy.KCy.}$$

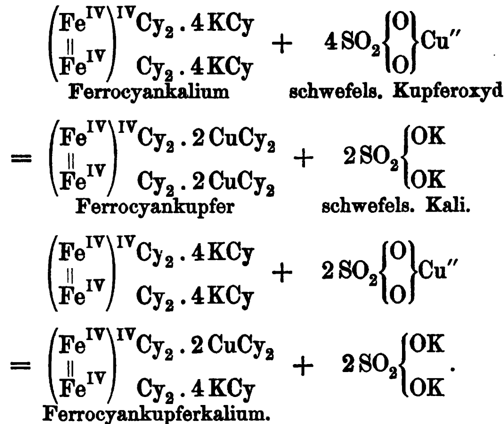
$$\underset{\text{Eisencyanür}}{\begin{pmatrix}Fe^{IV}\\ \| \\ Fe^{IV}\end{pmatrix}\begin{matrix}{}^{IV}Cy_2\\ \\ Cy_2\end{matrix}} + 8KCy = \underset{\text{Kaliumeisencyanür, Ferrocyankalium.}}{\begin{pmatrix}Fe^{IV}\\ \| \\ Fe^{IV}\end{pmatrix}\begin{matrix}{}^{IV}Cy_2.4KCy\\ \\ Cy_2.4KCy\end{matrix}}.$$



$$\left(\begin{matrix}Fe^{IV}\\ | \\ Fe^{IV}\end{matrix}\right)\begin{matrix}{}^{VI}Cy_3\\ \\ Cy_3\end{matrix} + 6\,KCy = \left(\begin{matrix}Fe^{IV}\\ | \\ Fe^{IV}\end{matrix}\right)\begin{matrix}{}^{VI}Cy_3\,.\,3\,KCy\\ \\ Cy_3\,.\,3\,KCy\end{matrix}.$$

Eisencyanid — Kaliumeisencyanid, Ferridcyankalium.

Bringt man Lösungen dieser und ähnlicher Doppelcyanide mit Metalllösungen zusammen, so erhält man Niederschläge von unlöslichen Doppelcyaniden; z. B.:



$$\left(\begin{matrix}Fe^{IV}\\ \| \\ Fe^{IV}\end{matrix}\right)\begin{matrix}{}^{IV}Cy_2\,.\,4\,KCy\\ \\ Cy_2\,.\,4\,KCy\end{matrix} + 4\,SO_2\begin{Bmatrix}O\\ O\end{Bmatrix}Cu''$$

Ferrocyankalium — schwefels. Kupferoxyd

$$= \left(\begin{matrix}Fe^{IV}\\ \| \\ Fe^{IV}\end{matrix}\right)\begin{matrix}{}^{IV}Cy_2\,.\,2\,CuCy_2\\ \\ Cy_2\,.\,2\,CuCy_2\end{matrix} + 2\,SO_2\begin{Bmatrix}OK\\ OK\end{Bmatrix}$$

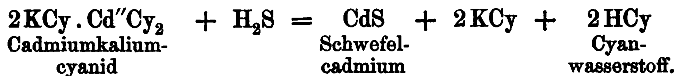
Ferrocyankupfer — schwefels. Kali.

$$\left(\begin{matrix}Fe^{IV}\\ \| \\ Fe^{IV}\end{matrix}\right)\begin{matrix}{}^{IV}Cy_2\,.\,4\,KCy\\ \\ Cy_2\,.\,4\,KCy\end{matrix} + 2\,SO_2\begin{Bmatrix}O\\ O\end{Bmatrix}Cu''$$

$$= \left(\begin{matrix}Fe^{IV}\\ \| \\ Fe^{IV}\end{matrix}\right)\begin{matrix}{}^{IV}Cy_2\,.\,2\,CuCy_2\\ \\ Cy_2\,.\,4\,KCy\end{matrix} + 2\,SO_2\begin{Bmatrix}OK\\ OK\end{Bmatrix}.$$

Ferrocyankupferkalium.

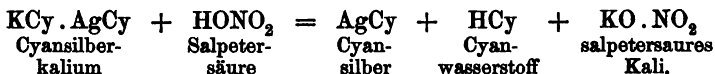
Das chemische Verhalten dieser Doppelcyanide ist sehr verschieden, je nach den darin enthaltenen Metallen. Einzelne derselben sind leicht zersetzbar durch Salzsäure, Schwefelwasserstoff etc., andere dagegen nicht, und man kann dieses abweichende Verhalten benutzen, um die betreffenden Metalle von einander zu trennen; während z. B. Kaliumkupfercyanid durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt wird, fällt das genannte Reagens aus Cadmiumkaliumcyanid leicht und vollständig Schwefelcadmium:



$$2\,KCy\,.\,Cd''Cy_2 + H_2S = CdS + 2\,KCy + 2\,HCy$$

Cadmiumkaliumcyanid — Schwefelcadmium — Cyanwasserstoff.

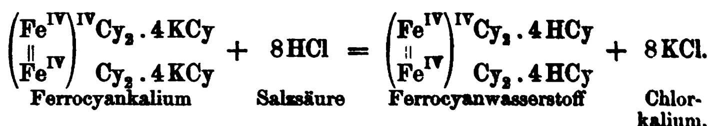
Aehnliche Verhältnisse finden sich bei Kobalt und Nickel. Im Verhalten gegen verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure finden sich ähnliche Verschiedenheiten; Cyansilberkalium wird leicht zersetzt unter Abscheidung von Cyansilber:



$$KCy\,.\,AgCy + HONO_2 = AgCy + HCy + KO\,.\,NO_2$$

Cyansilberkalium — Salpetersäure — Cyansilber — Cyanwasserstoff — salpetersaures Kali.

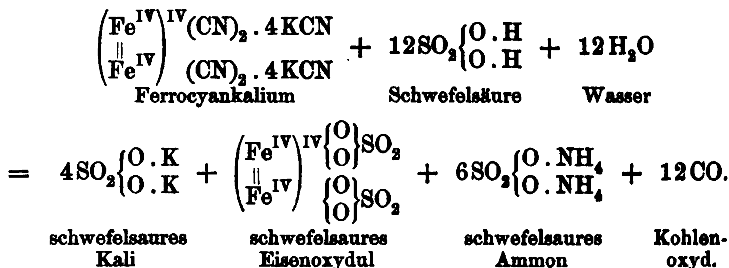
Ferrocyankalium dagegen wird in der Weise zersetzt, dass das darin enthaltene Kalium durch Wasserstoff ersetzt wird:



$$\begin{pmatrix} Fe^{IV} \\ \| \\ Fe^{IV} \end{pmatrix} \begin{matrix} {}^{IV}Cy_2 . 4\,KCy \\ \\ Cy_2 . 4\,KCy \end{matrix} + 8\,HCl = \begin{pmatrix} Fe^{IV} \\ \| \\ Fe^{IV} \end{pmatrix} \begin{matrix} {}^{IV}Cy_2 . 4\,HCy \\ \\ Cy_2 . 4\,HCy \end{matrix} + 8\,KCl.$$

Ferrocyankalium — Salzsäure — Ferrocyanwasserstoff — Chlorkalium.

Alle einfachen und Doppelcyanide, lösliche und unlösliche, werden zersetzt beim Erhitzen mit einem Gemisch von gleichen Theilen Schwefelsäurehydrat und Wasser; sämmtliches Cyan wird zu Kohlenoxyd und Ammoniak umgewandelt:



$$\begin{pmatrix} Fe^{IV} \\ \| \\ Fe^{IV} \end{pmatrix} \begin{matrix} {}^{IV}(CN)_2 . 4\,KCN \\ \\ (CN)_2 . 4\,KCN \end{matrix} + 12\,SO_2 \begin{cases} O . H \\ O . H \end{cases} + 12\,H_2O$$

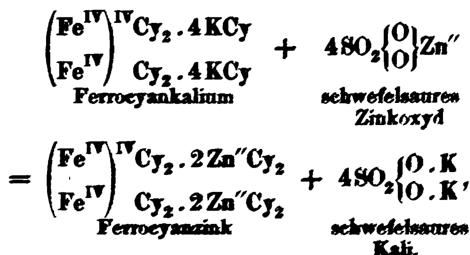
Ferrocyankalium — Schwefelsäure — Wasser

$$= 4\,SO_2 \begin{cases} O . K \\ O . K \end{cases} + \begin{pmatrix} Fe^{IV} \\ \| \\ Fe^{IV} \end{pmatrix} \begin{matrix} {}^{IV}\begin{Bmatrix} O \\ O \end{Bmatrix} SO_2 \\ \begin{Bmatrix} O \\ O \end{Bmatrix} SO_2 \end{matrix} + 6\,SO_2 \begin{cases} O . NH_4 \\ O . NH_4 \end{cases} + 12\,CO.$$

schwefelsaures Kali — schwefelsaures Eisenoxydul — schwefelsaures Ammon — Kohlenoxyd.

2) Ferro- und Ferridcyankalium.

Die genannten beiden Verbindungen gehören zu den bereits erwähnten Doppelcyaniden, und zwar zu den schwer zersetzbaren; Ferrocyankalium krystallisirt in grossen gelben Quadratoctaëdern und besteht aus 8 At. Kalium, 2 At. vierwerthigem Eisen und 12 At. Cyan: $\begin{pmatrix} Fe^{IV} \\ \| \\ Fe^{IV} \end{pmatrix} \begin{matrix} {}^{IV}Cy_2 . 4\,KCy \\ Cy_2 . 4\,KCy \end{matrix}$, Ferrid- oder Ferricyankalium bildet grosse rothe Prismen und besteht aus 6 At. Kalium, 2 At. vierwerthigem Eisen und 12 At. Cyan: $\begin{pmatrix} Fe^{IV} \\ | \\ Fe^{IV} \end{pmatrix} \begin{matrix} {}^{VI}Cy_3 . 3\,KCy \\ Cy_3 . 3\,KCy \end{matrix}$. Die Niederschläge, welche durch diese Verbindungen in Metallsalzlösungen hervorgebracht werden, entstehen durch doppelte Zersetzung, indem das Kalium ganz oder theilweise durch andere Metallatome ersetzt wird; z. B.:

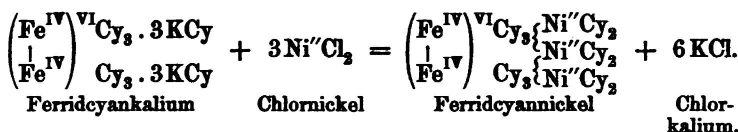


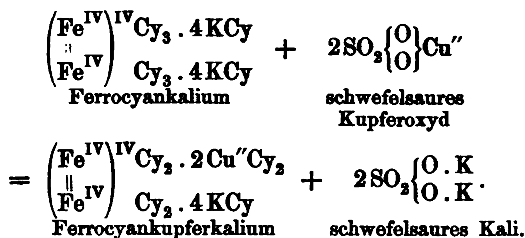
$$\begin{pmatrix} Fe^{IV} \\ \\ Fe^{IV} \end{pmatrix} \begin{matrix} {}^{IV}Cy_2 . 4\,KCy \\ \\ Cy_2 . 4\,KCy \end{matrix} + 4\,SO_2 \begin{Bmatrix} O \\ O \end{Bmatrix} Zn''$$

Ferrocyankalium — schwefelsaures Zinkoxyd

$$= \begin{pmatrix} Fe^{IV} \\ \\ Fe^{IV} \end{pmatrix} \begin{matrix} {}^{IV}Cy_2 . 2\,Zn''Cy_2 \\ \\ Cy_2 . 2\,Zn''Cy_2 \end{matrix} + 4\,SO_2 \begin{cases} O . K \\ O . K \end{cases},$$

Ferrocyanzink — schwefelsaures Kali.



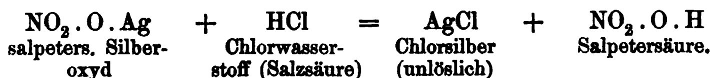


Wie man sieht findet sich in den entstandenen Niederschlägen stets alles Cyan und alles Eisen, und zwar in dem nämlichen gegenseitigen Verhältnisse, in welchem es in dem ursprünglich vorhandenen Ferro- oder Ferridcyankalium enthalten war; es ist daher die Ansicht aufgestellt worden, in diesen beiden Körpern seien besondere Radikale enthalten: Ferrocyan = $(Fe''Cy_6)^{IV}$ = Cfy. und Ferridcyan = $(Fe'''Cy_6)'''$ = Cfdy. Beide Radikale haben dieselbe Zusammensetzung, doch enthält das erste das Eisen im zweiwerthigen, das letztere dagegen im dreiwerthigen Zustande (die Formeln sind alsdann nur halb so gross als die oben gegebenen).

Man kann übrigens sämmtliche Reactionen des Ferro- und Ferridcyankaliums ebenso gut erklären, wenn man sie als Doppelcyanide, entsprechend den Doppelchloriden etc. betrachtet, wie hier geschehen ist.

3) Säuren.

Bei der Besprechung der Wirksamkeit der drei allgemeinen Reagentien auf Säuren wurde bereits darauf aufmerksam gemacht, dass alle durch diese Reagentien etwa entstehenden Niederschläge auf ihre Löslichkeit in gewissen Säuren zu prüfen seien, da einzelne derselben löslich, andere dagegen unlöslich sind. Diese letzteren können daher auch erhalten werden durch Zusatz der freien Säure zu der Metalllösung, die ersteren dagegen nicht. Die Wirkung der Säure beruht in diesem Falle einfach auf doppelter Zersetzung; die zugesetzte freie Säure geht mit den vorhandenen Metalloxyden eine unlösliche Verbindung ein, während die Säure des ursprünglich vorhandenen Salzes frei wird und gewöhnlich in Lösung bleibt; z. B.:



$$Ba''Cl_2 + SO_2\begin{cases}O.H\\O.H\end{cases} = SO_2\begin{cases}O\\O\end{cases}Ba'' + 2HCl.$$

Chlorbaryum — Schwefelsäure — schwefels. Baryt (unlöslich) — Chlorwasserstoff.

Der ganze Vorgang beruht also darauf, dass der basische Wasserstoff der zugesetzten freien Säure mit dem Metallatom des vorhandenen Salzes seinen Platz tauscht.

Aehnliche Processe finden statt oder können stattfinden auch ohne dass ein Niederschlag entsteht, wenn nämlich die zugesetzte Säure stärker ist als die im vorhandenen Salz enthaltene; so ist z. B. eine Lösung von essigsaurem Natron ganz geruchlos, setzen wir aber Schwefelsäure hinzu, so tritt augenblicklich der stechende Geruch der Essigsäure hervor, es ist also eine chemische Reaction vor sich gegangen, als deren Producte saures schwefelsaures Natron und Essigsäure erscheinen:

$$CH_3.CO.O.Na + SO_2\begin{cases}O.H\\O.H\end{cases} = CH_3.CO.O.H + SO_2\begin{cases}O.Na\\O.H\end{cases}$$

essigsaures Natron — Schwefelsäure — Essigsäure — saures schwefels. Natron.

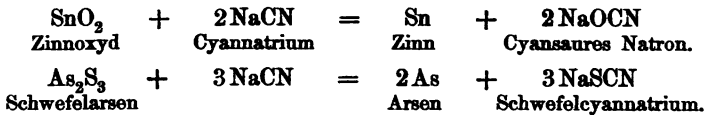
Ist die abgeschiedene Säure flüchtiger als die hinzugesetzte, so kann man erstere (überhaupt die flüchtigere) durch geeignetes Erhitzen des erhaltenen Gemisches ganz verjagen; unterwirft man z. B. das erwähnte Gemenge von saurem schwefelsaurem Natron und Essigsäure der Destillation, so verflüchtigt sich die letztere vollkommen und kann in passenden Apparaten aufgefangen werden. (Ist dagegen die abgeschiedene Säure weniger flüchtig als die hinzugefügte, so wird beim nachherigen Erhitzen die letztere verflüchtigt und die ursprüngliche Verbindung regenerirt, so z. B. treibt Kieselsäure aus schwefelsaurem Kali bei Schmelzhitze Schwefelsäure aus unter Bildung von kieselsaurem Kali.) Will man daher prüfen ob eine leicht flüchtige Säure in einem Körper enthalten ist, so übergiesst man denselben mit etwas Schwefelsäurehydrat und erhitzt nöthigenfalls, eine Entwicklung von sauren Dämpfen zeigt alsdann die Anwesenheit einer flüchtigen Säure an.

4) Löthrohrreagentien.

Die Löthrohrreactionen werden im Allgemeinen in der Art angestellt, dass man eine Flamme durch Hineinblasen mittelst eines Löthrohres seitlich ablenkt und nun zur Erhitzung der zu untersuchenden Substanz benutzt. Zunächst ist zu beachten, dass man, um die nöthige constante Flamme zu erhalten, nur mit den Backen blasen darf, sodass man während des Blasens durch die Nase Athem holen kann, und ferner, dass man mittelst des Löthrohres Flammen von verschiedener Beschaffenheit und Wirkung hervorbringen kann. Eine oxydirend wirkende Flamme *(Oxydations-*

flamme) erzeugt man, indem man die Spitze des Löthrohres etwas in die leuchtende Gas- (oder Oel-, Talg-)flamme hineinbringt und stark bläst, sodass die seitlich etwas nach unten abgelenkte Flamme rein blau und nicht mehr leuchtend erscheint. Diese Flamme enthält überschüssigen Sauerstoff und ist bedeutend heisser, als die nachher zu beschreibende Reductionsflamme, sodass es sogar gelingt, mit derselben an haarfeinen Platindraht Kügelchen zu schmelzen; der heisseste Punkt liegt unmittelbar vor der Spitze des inneren scharf begrenzten blauen Kegels. Eine reducirend wirkende Flamme *(Reductionsflamme)* erhält man, indem man die Spitze des Löthrohres nur bis dicht an den äusseren Mantel der leuchtenden Flamme bringt und nicht stärker bläst, als gerade zur richtigen Ablenkung der Flamme nöthig ist; diese selbst muss noch schwach leuchten, zum Zeichen, dass sie noch unverbrannten Kohlenstoff, der also reducirend wirken kann, enthält. Die zu untersuchende Substanz wird der Wirkung dieser Flamme entweder auf einer Unterlage von gut ausgeglühter Holzkohle (mit oder ohne Zusatz von Reagentien), oder an der Oese eines nicht zu dicken, aber auch nicht federnden Platindrahtes (mit oder ohne Zusatz von Reagentien) ausgesetzt. Folgende Reagentien werden am häufigsten gebraucht:

a) *Wasserfreies kohlensaures Natron (oder Natronkali).* Schmilzt man dasselbe bei hoher Temperatur auf Kohle bei Zutritt des atmosphärischen Stickstoffes, so bildet sich aus dem durch die Kohle abgeschiedenen Natrium in Berührung mit Kohle und Stickstoff Cyannatrium: $Na + C + N = NaCN$, welches für die meisten Metalloxyde und -sulfide ein ausgezeichnetes Reductionsmittel ist; z. B.:

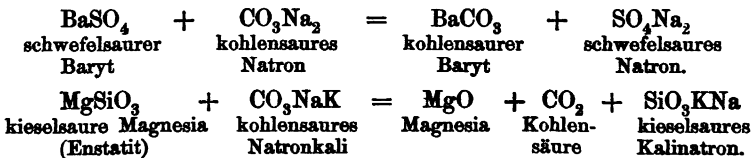


$$SnO_2 + 2\,NaCN = Sn + 2\,NaOCN$$
Zinnoxyd, Cyannatrium, Zinn, Cyansaures Natron.

$$As_2S_3 + 3\,NaCN = 2\,As + 3\,NaSCN$$
Schwefelarsen, Arsen, Schwefelcyannatrium.

Man kann die Wirkung des kohlensauren Natrons desshalb bedeutend verstärken, wenn man demselben sogleich etwas trocknes Cyankalium zusetzt; ein solches geschmolzenes Gemenge wird auch leichter von der glühenden Kohle aufgesogen.

Das kohlensaure Natron setzt sich aber auch im geschmolzenen Zustande mit vielen unlöslichen Salzen, z. B. schwefelsaurem Baryt, kieselsauren Salzen etc., um, sodass dieselben dann in lösliche Verbindungen übergehen, z. B.:



$$BaSO_4 + CO_3Na_2 = BaCO_3 + SO_4Na_2$$
schwefelsaurer Baryt, kohlensaures Natron, kohlensaurer Baryt, schwefelsaures Natron.

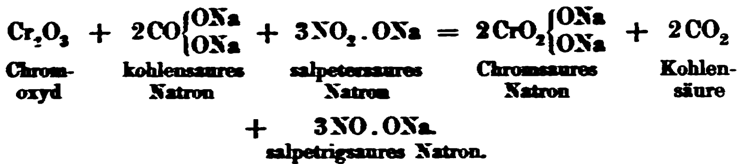
$$MgSiO_3 + CO_3NaK = MgO + CO_2 + SiO_3KNa$$
kieselsaure Magnesia (Enstatit), kohlensaures Natronkali, Magnesia, Kohlensäure, kieselsaures Kalinatron.

Das kohlensaure Natronkali hat vor den beiden einfachen Salzen den Vorzug der Leichtschmelzbarkeit.

b) *Saures borsaures Natron (Borax):* $Na_2B_4O_7$ (+ 10 aq.). Dieses Salz hat die Eigenschaft, im geschmolzenen Zustande selbst sehr schwer angreifbare Substanzen aufzulösen. Metalloxyde, selbst geglühte, in Säuren unlösliche, wie z. B. Chromoxyd, werden leicht gelöst und in borsaure Salze verwandelt, welche namentlich in Gegenwart des borsauren Natrons leicht schmelzen; Sulfate, Carbonate etc. werden unter Austreibung der Säuren ebenfalls zersetzt; unlösliche Schwefel-, Chlormetalle etc. werden durch den atmosphärischen Sauerstoff oxydirt, das Oxyd löst sich im Borax auf, während S, Cl etc. entweichen. Selbst auf nassem Wege nicht angreifbare Silikate werden mit Leichtigkeit zersetzt, wobei die Kieselsäure (als im geschmolzenen Borax unlöslich) abgeschieden wird. Derartige Schmelzversuche werden in der Weise angestellt, dass man das Ende eines Platindrahtes zu einer nicht zu grossen Oese umbiegt, dieselbe glühend macht und dann in das Boraxpulver eintaucht; hierauf bringt man die Oese mit dem anhaftenden Salz wieder in die nicht leuchtende Flamme und erhitzt bis Alles nach starkem Aufblähen zu einer ganz klaren und wasserhellen Perle geschmolzen ist. Indem diese nun mit der zu untersuchenden Probe zusammengeschmolzen wird, können verschiedene mehr oder weniger charakteristische Erscheinungen auftreten: Gasentwicklung, besondere Färbung, die unter Umständen in der Oxydationsflamme anders ist als in der Reductionsflamme, auch beim Erkalten sich verändern kann; völlige oder nur theilweise Lösung der Probe, u. a. m. Alle diese Erscheinungen sind aufs Sorgfältigste zu beobachten, da man aus denselben häufig sehr werthvolle und sichere Schlüsse auf die Zusammensetzung der zu untersuchenden Substanz ziehen kann.

c) *Phosphorsaures Ammonnatron (Phosphorsalz):* $PO\begin{cases}OH\\ONH_4\\ONa\end{cases}$ (+ 4 aq.) wird häufig an Stelle des Borax benutzt. Das Salz verliert beim Erhitzen Wasser und Ammoniak und schmilzt beim Glühen zum klaren Glase von metaphosphorsaurem Natron, $PO_2 . ONa$, zusammen, welches ganz ähnliche Eigenschaften wie der geschmolzene Borax besitzt. Bei Anwendung desselben darf aber die Oese am Platindrahte nicht zu gross sein, da das geschmolzene Phosphorsalz nicht so gut daran haftet, wie der Borax.

d) *Salpetersaures Kali:* $KONO_2$ (Natron: $NaONO_2$). Dieses Salz benutzt man als kräftiges Oxydationsmittel, entweder für sich allein, oder meist mit wasserfreier Soda gemischt; der Schwefel der Sulfide wird dadurch in Schwefelsäure übergeführt, das Metall in Oxyd (bez. Säure), Chromoxyd in Chromsäure etc., z. B.:



$$Cr_2O_3 + 2CO\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases} + 3NO_2.ONa = 2CrO_2\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases} + 2CO_2 + 3NO.ONa$$

Chromoxyd, kohlensaures Natron, salpetersaures Natron, Chromsaures Natron, Kohlensäure, salpetrigsaures Natron.

Charakteristische und besondere Reactionen der wichtigsten Basen und Säuren.

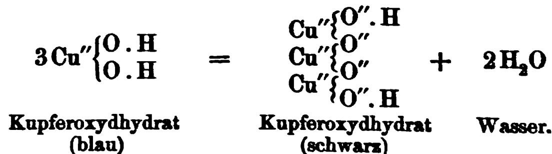
In diesem Abschnitte soll eine gedrängte Uebersicht der charakteristischen und besonders derjenigen Reactionen gegeben werden, bei denen ein besonderer chemischer Process vorliegt; eine Gleichung für den Verlauf dieser Reactionen wird aber nur in den Fällen gegeben werden, wo derselbe aus dem bereits Erwähnten nicht unmittelbar klar hervorgeht. Der Lernende darf aber nicht unterlassen, *jede* Basis und *jede* Säure auf ihr Verhalten auf die oben besprochenen *allgemeinen* Basen- und Säurereagentien zu prüfen, auch wenn nichts Näheres darüber angeführt ist, da *ohne die genaue Kenntniss dieses Verhaltens die Ausführung einer Analyse ganz unmöglich ist.*

I. Basen.

A) Metalloxyde, welche aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt werden.

a) die gefällten Schwefelmetalle sind in Schwefelammonium unlöslich.

1) **Kupferoxyd (Cuprisalze).** Die Lösungen desselben sind namentlich ausgezeichnet durch ihr Verhalten gegen Natronlauge, Ammoniak und kohlensaures Ammon, sowie Ferrocyankalium. Der durch Natronlauge erhaltene hellblaue Niederschlag ist Kupferoxydhydrat: $Cu''(OH)_2$, welcher beim Erhitzen (oder längerem Stehen) unter der Flüssigkeit einen Theil seines Hydratwassers verliert und dabei schwarz wird:



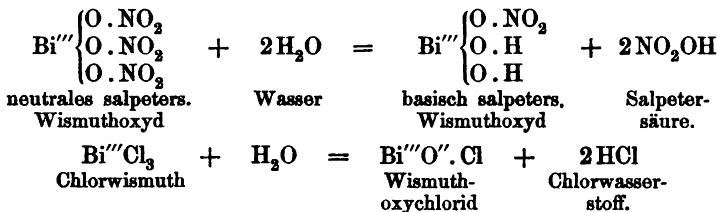
$$3Cu''\begin{cases}O.H\\O.H\end{cases} = \begin{matrix}Cu''\begin{cases}O''.H\\O''\end{cases}\\Cu''\begin{cases}O''\\O''\end{cases}\\Cu''\begin{cases}O''.H\end{cases}\end{matrix} + 2H_2O$$

Kupferoxydhydrat (blau), Kupferoxydhydrat (schwarz), Wasser.

Mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon entstehen zunächst hellblaue oder blaugrüne Niederschläge von basischen Salzen, welche

sich sehr leicht im Ueberschuss der Fällungsmittel mit prachtvoll lasurblauer Farbe lösen unter Bildung ammoniakalischer Kupferverbindungen (s. oben). Kohlensaures Natron fällt einen blauen, beim Kochen grün werdenden Niederschlag von basisch kohlensaurem Kupferoxyd, der, mit einem Ueberschusse des Reagens gekocht, braunschwarz wird. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen schwarzbraun, ein Ueberschuss des letzteren löst kleine Mengen des Niederschlages auf. Ferrocyankalium erzeugt in sauren Lösungen rothe bis braunrothe Niederschläge von Ferrocyankupfer (s. oben). Metallisches Eisen überzieht sich in Kupferlösungen mit einem Ueberzuge von rothem, metallischem Kupfer; Zink fällt ebenfalls das Kupfer metallisch aus, aber mit fast schwarzer Farbe. Vor dem Löthrohre mit Soda auf Kohle geglüht geben Kupferverbindungen metallisches Kupfer, welches unschwer zu einem hämmerbaren Kügelchen zusammenschmilzt. Borax und Phosphorsalz geben in der Oxydationsflamme mit Kupfersalzen durchsichtige Gläser, die heiss grün, kalt bläulich erscheinen, und in der Reductionsflamme entfärbt werden; ist die Reduction nur bis zur Bildung von Kupferoxydul vorgeschritten, so ist die Perle heiss farblos, wird aber beim Erkalten braunroth und undurchsichtig; bei noch längerer Einwirkung der Reductionsflamme wird metallisches Kupfer ausgeschieden.

2) **Wismuthoxyd.** Seine Lösungen sind ausgezeichnet durch ihr Verhalten gegen Wasser, durch welches sie gefällt werden, z. B.:



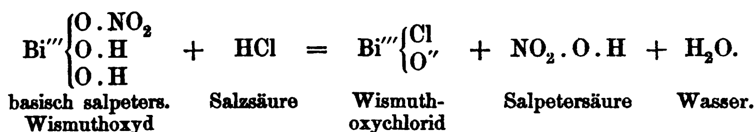
$$Bi'''\begin{cases}O.NO_2\\O.NO_2\\O.NO_2\end{cases} + 2H_2O = Bi'''\begin{cases}O.NO_2\\O.H\\O.H\end{cases} + 2NO_2OH$$

neutrales salpeters. Wismuthoxyd — Wasser — basisch salpeters. Wismuthoxyd — Salpetersäure.

$$Bi'''Cl_3 + H_2O = Bi'''O''.Cl + 2HCl$$

Chlorwismuth — Wismuthoxychlorid — Chlorwasserstoff.

Das Wasser wirkt hierbei als *Base*, indem es dem Wismuthsalz einen Theil der Salpetersäure entzieht und damit Salpetersäurehydrat bildet; als *Säure*, indem seine Elemente in die Zusammensetzung des basischen Salzes eintreten an Stelle der ausgetretenen sauren Gruppen $NO_2.O$. Bei Chlorwismuth scheint die entsprechende Verbindung $Bi'''(OH)_2Cl$ nicht bestehen zu können, sondern sofort zu zerfallen in $Bi'''OCl + H_2O$. Das Wismuthoxychlorid ist in Wasser fast absolut unlöslich, während das basisch salpetersaure Salz nur schwer löslich ist; daher wird letzteres aus etwas sauren Flüssigkeiten, die schon verdünnt sind, durch weiteren Wasserzusatz nicht gefällt, während selbst in einer solchen verdünnten Lösung noch sofort ein Niederschlag entsteht bei Zusatz von etwas Salzsäure oder einem löslichen Chlormetall:



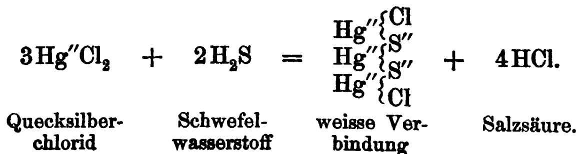
$$Bi'''\begin{cases}O.NO_2\\O.H\\O.H\end{cases} + HCl = Bi'''\begin{cases}Cl\\O''\end{cases} + NO_2.O.H + H_2O.$$

basisch salpeters. Wismuthoxyd — Salzsäure — Wismuthoxychlorid — Salpetersäure — Wasser.

In conc. Säuren sind alle basischen Wismuthverbindungen leicht löslich; dagegen verschwindet die durch Wasser in Wismuthlösung hervorgebrachte Trübung nicht auf Zusatz von Weinsäure. Natronlauge, Ammoniak, sowie die kohlensauren Alkalien erzeugen weisse, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium schwarzbraune Niederschläge; sämmtlich im Ueberschusse der Reagentien unlöslich. Vor dem Löthrohre mit Soda auf Kohle geglüht geben Wismuthverbindungen einen braungelben Beschlag und spröde, leicht schmelzbare, röthlichweisse Metallkörner. Die Borax- und die Phosphorsalzperle werden durch Wismuthoxyd nicht gefärbt, ausser bei stärkerer Sättigung; die Perlen sind dann heiss gelb bis gelbroth, und werden beim Erkalten opal- oder emailartig.

3) **Cadmiumoxyd.** Characteristisch für die Lösungen dieses Metalloxydes ist der gelbe, bei Anwesenheit von viel Säure orangerothe, in Schwefelammonium unlösliche Niederschlag, den Schwefelwasserstoff (Schwefelammonium) darin hervorbringt; die übrigen vier Reagentien geben weisse Niederschläge. Das Oxydhydrat ist in Ammoniak, aber nicht in Natronlauge löslich (Unterschied von Wismuth, Blei und Zink), desgleichen ist kohlensaures Cadmiumoxyd in kohlensaurem Ammoniak unlöslich. Mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohre geglüht geben die Cadmiumverbindungen nur einen braunen, farbenspielenden Beschlag, der sich leicht verflüchtigen lässt, kein Metallkorn. Weder die Borax- noch die Phosphorsalzperle wird durch Cadmiumoxyd gefärbt; bei grosser Sättigung ist die Perle in der Hitze gelblich, wird beim Erkalten milchweiss.

4) **Quecksilberoxyd (Mercurisalze).** Seine Lösungen zeichnen sich vor allen anderen durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff aus. Setzt man nämlich wenig Schwefelwasserstoff zu überschüssiger Salzlösung, so bildet sich zunächst ein weisser, in Wasser und verdünnter Säure unlöslicher Niederschlag, welcher auf Zusatz von mehr Schwefelwasserstoff gelb, dann braun und endlich schwarz wird, indem er sich in Quecksilbersulfid verwandelt. Der anfänglich entstehende weisse Niederschlag ist eine Verbindung von Schwefelquecksilber mit Chlorquecksilber, salpetersaurem Quecksilberoxyd etc., seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:

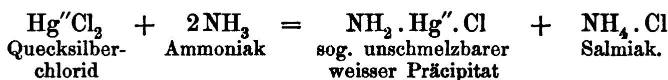


$$3Hg''Cl_2 + 2H_2S = \begin{matrix}Hg''\begin{cases}Cl\\S''\end{cases}\\Hg''\begin{cases}S\\S''\end{cases}\\Hg''\begin{cases}S\\Cl\end{cases}\end{matrix} + 4HCl.$$

Quecksilberchlorid — Schwefelwasserstoff — weisse Verbindung — Salzsäure.

Das schwarze Schwefelquecksilber HgS ist selbst beim Kochen in verdünnter Salpetersäure völlig unlöslich (Unterschied von Blei, Kupfer, Wismuth, Silber, Cadmium). In Schwefelalkalien ist es unlöslich; setzt man aber etwas Natronlauge hinzu, so löst es sich leicht auf.

Natronlauge im Ueberschuss fällt gelbes wasserfreies Oxyd (s. oben). Kohlensaures Natron fällt rothbraunes basisch kohlensaures Salz. Ammoniak (sowie kohlensaures Ammon) erzeugt weisse, im Ueberschuss des Fällungsmittels theils lösliche (salpeters. Salz) theils unlösliche Niederschläge, welche die Elemente des Ammoniak enthalten (s. oben). So entsteht z. B. in der Lösung von Quecksilberchlorid durch Ammoniak ein weisser unlöslicher Niederschlag:

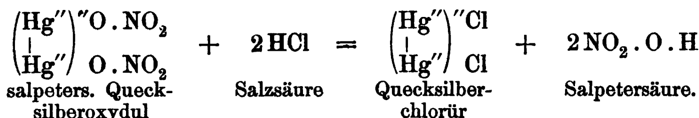


$$Hg''Cl_2 + 2NH_3 = NH_2.Hg''.Cl + NH_4.Cl$$

Quecksilberchlorid, Ammoniak, sog. unschmelzbarer weisser Präcipitat, Salmiak.

Aehnliche Niederschläge entstehen durch fixe ätzende und kohlensaure Alkalien, wenn die Quecksilberoxydlösungen gleichzeitig Ammonsalze enthalten. Noch ist zu bemerken, dass sich die Lösung von Quecksilberchlorid in einigen Stücken anders verhält als die Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd; während letztere durch phosphorsaures Natron, Oxalsäure, Ferridcyankalium, Harnstoff gefällt wird, bleibt die erstere bei Zusatz dieser Reagentien klar.

5) **Quecksilberoxydul (Mercurosalze).** Schwefelwasserstoff fällt aus den Lösungen desselben sofort ein Gemenge von schwarzem Quecksilbersulfid und metallischem Quecksilber: HgS + Hg; Natronlauge fällt schwarzes wasserfreies Oxydul, Ammoniak und kohlensaures Ammon erzeugen ebenfalls schwarze, aber die Elemente des Ammoniaks enthaltende Niederschläge. Kohlensaures Natron fällt gelbes Carbonat, welches durch einen Ueberschuss des Reagens, besonders beim Erwärmen, geschwärzt wird. Salzsäure und lösliche Chlormetalle fällen weisses Quecksilberchlorür (Calomel) nach der Gleichung:



$$\begin{pmatrix} Hg'' \\ | \\ Hg'' \end{pmatrix}\begin{matrix} ''O.NO_2 \\ \\ O.NO_2 \end{matrix} + 2HCl = \begin{pmatrix} Hg'' \\ | \\ Hg'' \end{pmatrix}\begin{matrix} ''Cl \\ \\ Cl \end{matrix} + 2NO_2.O.H$$

salpeters. Quecksilberoxydul, Salzsäure, Quecksilberchlorür, Salpetersäure.

In Wasser und verdünnten Säuren ist es unlöslich, löslich in heisser starker Salpetersäure oder Königswasser; durch Ammoniak wird es geschwärzt, aber nicht gelöst (Unterschied von Blei und Silber).

Bringt man ein Tröpfchen irgend einer Quecksilberlösung auf blankes Kupfer, so entsteht ein grauer Fleck, welcher durch Reiben

mit einem Tuche silberglänzend wird, und beim Erhitzen leicht verschwindet. Viele Quecksilberverbindungen (z. B. Hg_2Cl_2, $HgCl_2$, HgJ_2, HgS) sind unzersetzt flüchtig und sublimirbar; andere (z. B. HgO) zersetzen sich beim Erhitzen im Röhrchen und geben ein Sublimat von Quecksilberkügelchen; mengt man die zuerst genannten mit trockner Soda und erhitzt das Gemenge im Röhrchen, so erhält man ebenfalls ein Sublimat von metallischem Quecksilber; nur Schwefelquecksilber wird auf diese Weise nicht zersetzt.

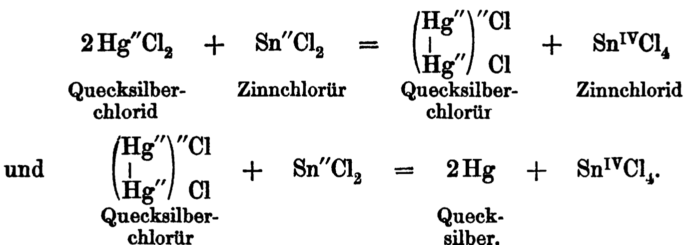
6) **Silberoxyd.** Die Lösungen desselben sind ganz besonders ausgezeichnet durch ihr Verhalten gegen Salzsäure und lösliche Chlormetalle, durch welche auch in den verdünntesten Lösungen ein weisser, in Wasser und verdünnten Säuren ganz unlöslicher Niederschlag von Chlorsilber erzeugt wird (s. oben). Das Chlorsilber ist frisch und im Dunkeln gefällt, ganz weiss, am Lichte färbt es sich schnell violett bis schwarz, indem Chlor frei wird; es ist leicht löslich in Ammoniak und wird aus dieser Lösung durch verdünnte Salpetersäure wieder vollkommen ausgefällt. In den Chloralkalien, sowie in heisser concentrirter Salzsäure ist es etwas löslich, deshalb darf man bei der Prüfung, ob Ammoniak aus einem durch Salzsäure hervorgebrachten Niederschlage kleine Mengen von Chlorsilber ausgezogen hat, die erhaltene ammoniakalische Flüssigkeit nicht mit Salzsäure ansäuern, da kleine Mengen Chlorsilber unter diesen Umständen gelöst bleiben. Ferner ist das Chlorsilber noch löslich in Cyankalium unter Bildung von Cyansilberkalium, sowie in unterschwefligsaurem Natron. — Natronlauge fällt braunes wasserfreies Silberoxyd; Ammoniak ebenfalls, löst den Niederschlag leicht wieder auf. Kohlensaures Natron und Ammon fällen gelblich-weisses Carbonat, im Ueberschusse des letzteren leicht löslich, mit einem Ueberschusse des ersteren erhitzt schwarz werdend. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen schwarzes Sulfid, in letzterem unlöslich. Vor dem Löthrohre auf der Kohle mit Soda geschmolzen geben die Silberverbindungen ein weisses, schwer schmelzbares, dehnbares Metallkorn; die Borax- wie die Phosphorsalzperle wird durch Silberverbindungen in der Oxydationsflamme in der Hitze gelb gefärbt, beim Erkalten opalartig; in der Reductionsflamme trübe (grau) von reducirtem Silber.

7) **Bleioxyd.** Auch die Salze dieses Metalloxydes werden durch Salzsäure und lösliche Chlormetalle gefällt; der entstehende weisse Niederschlag von Chlorblei ist jedoch in Wasser nicht ganz unlöslich, sondern nur schwer löslich, verschwindet daher auf Zusatz von viel Wasser, resp. entsteht gar nicht in verdünnten Lösungen. In heissem Wasser und heisser concentrirter Salzsäure ist er ziemlich leicht löslich, krystallisirt beim Erkalten in Nadeln; in verdünnter Salz- oder Salpetersäure ist er weniger löslich als in reinem Wasser; durch Ammoniak wird er nicht gelöst, bleibt aber weiss. Ferner werden Bleioxydlösungen durch verdünnte

Schwefelsäure gefällt (s. oben); das schwefelsaure Bleioxyd ist in Salpetersäure nicht ganz unlöslich, wird aber aus dieser Lösung durch einen Ueberschuss von Schwefelsäure gefällt; löslich ist es in Natronlauge, basisch weinsaurem Ammon und conc. Salzsäure. Noch ist zu erwähnen, dass stark salzsäurehaltige Bleioxydlösungen durch Schwefelwasserstoff bisweilen roth gefällt werden; es bildet sich alsdann eine ähnliche Verbindung wie der bei Quecksilberoxyd erwähnte weisse Niederschlag. Natronlauge und Ammoniak fällen weisses Bleioxydhydrat: $Pb''\begin{cases}O.H\\O.H\end{cases}$, im Ueberschuss der ersteren löslich; kohlensaures Natron und Ammoniak fällen weisses kohlensaures Salz; Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium schwarzbraunes Sulfid. Vor dem Löthrohre mit Soda auf der Kohle geschmolzen geben Bleiverbindungen einen gelben Beschlag, sowie ein leicht schmelzbares, dehn- und mit dem Messer schneidbares Metallkorn. Borax und Phosphorsalz werden nicht gefärbt; bei starker Sättigung sind die Perlen heiss gelb und werden beim Erkalten emailgelb.

b) die gefällten Schwefelmetalle sind in Schwefelammonium löslich.

8) **Zinnoxydul (Stannosalze)**[1]. Die Lösungen dieses Oxydes werden durch Schwefelwasserstoff braun gefällt; der Niederschlag von Zinnsulfür $Sn''S$ ist in farblosem Schwefelammonium unlöslich, löslich in gelbem; die hierbei stattfindende Reaction wurde bereits früher erläutert. Sämmtliche Lösungen des Zinnoxyduls, namentlich die salzsaure oder des Zinnchlorürs, haben grosse Neigung sich höher zu oxydiren und sind daher äusserst kräftige Reductionsmittel. Eisenchlorid wird zu Eisenchlorür reducirt, und ganz besonders wird Quecksilberchlorid zunächst zu Chlorür und dann zu metallischem Quecksilber reducirt:



$$2\,Hg''Cl_2 + Sn''Cl_2 = \left(\begin{matrix}Hg''\\ |\\ Hg''\end{matrix}\right)\begin{matrix}''Cl\\ \\ Cl\end{matrix} + Sn^{IV}Cl_4$$

Quecksilberchlorid — Zinnchlorür — Quecksilberchlorür — Zinnchlorid

und

$$\left(\begin{matrix}Hg''\\ |\\ Hg''\end{matrix}\right)\begin{matrix}''Cl\\ \\ Cl\end{matrix} + Sn''Cl_2 = 2\,Hg + Sn^{IV}Cl_4.$$

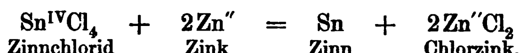
Quecksilberchlorür — Quecksilber.

Diese Reaction ist sehr empfindlich und charakteristisch. Natronlauge und Ammoniak fällen weisses Oxydulhydrat, welches im Ueberschuss von ersterer löslich ist; enthält diese Lösung nicht

[1]) Verhalten des Zinns gegen Salpetersäure s. oben S. 19.

zu viel Aetznatron, so lässt sie beim Kochen schwarzes wasserfreies Zinnoxydul fallen. Kohlensaure Alkalien fällen ebenfalls nur Oxydulhydrat unter Entweichen von Kohlensäure (s. oben).

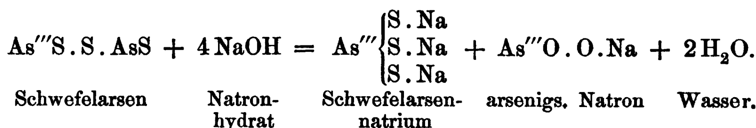
9) **Zinnoxyd (Stannisalze).** Aus den Lösungen desselben fällen ätzende und kohlensaure Alkalien weisses Zinnoxydhydrat, in Natronlauge löslich; das gelbe bis hellbraune Zinnsulfid ist leicht löslich in Schwefelammonium (s. oben), aber unlöslich in kohlensaurem Ammon und saurem schwefligsaurem Kali (Unterschied von Arsen). Metallisches Zink fällt bei Anwesenheit freier Salzsäure metallisches Zinn, welches alsdann in Salzsäure wieder aufgelöst die Reactionen des Zinnchlorürs giebt:



$$\underset{\text{Zinnchlorid}}{Sn^{IV}Cl_4} + \underset{\text{Zink}}{2\,Zn''} = \underset{\text{Zinn}}{Sn} + \underset{\text{Chlorzink.}}{2\,Zn''Cl_2}$$

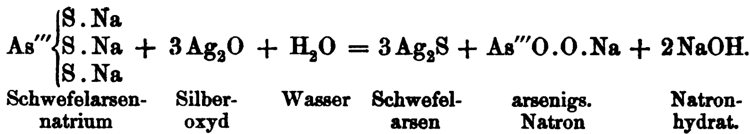
Giebt man die saure Zinnlösung auf ein Platinblech und berührt dieses innerhalb des Tropfens mit einem Stückchen Zink, so färbt sich das Platin *nicht* schwarz (Unterschied von Antimon). Vor dem Löthrohre mit Soda auf Kohle geschmolzen geben Zinnverbindungen weisse, leicht schmelzbare, ductile Metallkörner, und einen weissen Beschlag. Phosphorsalz und Borax lösen nur kleine Mengen Zinnoxyd sehr träge zu klaren Perlen auf.

10) **Arsenige Säure.** Die rein wässrige Lösung derselben wird durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, sondern nur gelb gefärbt; die Fällung tritt aber sofort bei Zusatz einiger Tropfen Salzsäure ein. Der gelbe Niederschlag ist charakteristisch, er löst sich leicht in Schwefelammonium, ätzenden und kohlensauren Alkalien sowie in saurem schwefligsaurem Kali. Die Löslichkeit des Schwefelarsens in ätzenden oder kohlensauren Alkalien beruht auf der gleichzeitigen Bildung eines Sulfo- und eines Sauerstoffsalzes, nach folgender Gleichung:



$$\underset{\text{Schwefelarsen}}{As'''S.S.AsS} + \underset{\text{Natronhydrat}}{4\,NaOH} = \underset{\text{Schwefelarsennatrium}}{As'''\begin{cases}S.Na\\S.Na\\S.Na\end{cases}} + \underset{\text{arsenigs. Natron}}{As'''O.O.Na} + \underset{\text{Wasser.}}{2\,H_2O}$$

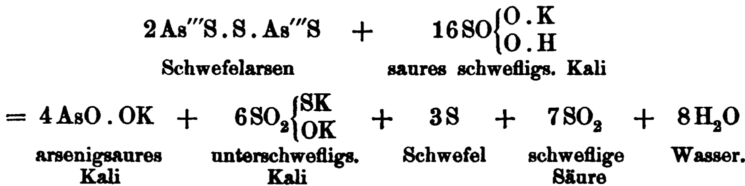
Bei Anwendung von kohlensaurem Alkali entweicht die Kohlensäure oder wird von einem vorhandenen Ueberschusse des Alkalisalzes unter Bildung von doppelt kohlensaurem Salz aufgenommen. Setzt man zu der erhaltenen alkalischen Lösung Salzsäure, so wird sämmtliches Arsen wieder als Schwefelarsen ausgefällt (s. oben); fügt man aber eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, so bildet sich Schwefelsilber und in der Flüssigkeit bleiben nur noch Sauerstoffsalze; das Silberoxyd wirkt nach folgender Gleichung:



$$As'''\begin{cases}S.Na\\S.Na\\S.Na\end{cases} + 3Ag_2O + H_2O = 3Ag_2S + As'''O.O.Na + 2NaOH.$$

Schwefelarsennatrium — Silberoxyd — Wasser — Schwefelarsen — arsenigs. Natron — Natronhydrat.

Die Lösung des Sulfids in saurem schwefligsaurem Kali findet statt unter Bildung von unterschwefligsaurem Salz:



$$2As'''S.S.As'''S + 16SO\begin{cases}O.K\\O.H\end{cases}$$

Schwefelarsen — saures schwefligs. Kali

$$= 4AsO.OK + 6SO_2\begin{cases}SK\\OK\end{cases} + 3S + 7SO_2 + 8H_2O$$

arsenigsaures Kali — unterschwefligs. Kali — Schwefel — schweflige Säure — Wasser.

Mit Wasserstoff in statu nascendi, also z. B. mit Zink und Salzsäure, behandelt, wird der arsenigen Säure aller Sauerstoff entzogen, und an seine Stelle tritt Wasserstoff:

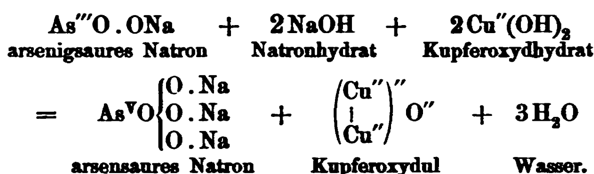


$$As'''O.O.As'''O + 12H = 2As'''H_3 + 3H_2O$$

arsenige Säure — Wasserstoff — Arsenwasserstoff — Wasser.

Die Bildung des Arsenwasserstoffgases auf diesem Wege ist vollkommen analog der des Ammoniaks aus salpetriger Säure (s. oben). Noch ist zu bemerken, dass das Arsenwasserstoffgas ausserordentlich giftig ist; beim Durchleiten durch eine glühende Röhre wird es zersetzt in Wasserstoffgas und Arsendampf, welcher sich an den kälteren Stellen der Röhre zu einem schwarzen, auf der Innenfläche metallglänzenden Arsenspiegel verdichtet. Derselbe verflüchtigt sich beim Erhitzen leicht ohne zu schmelzen, und löst sich leicht in Chlornatronlösung. Angezündet brennt das arsenhaltige Wasserstoffgas mit schwach rauchender, fahler, bläulicher Flamme; hält man in diese einen kalten Körper, z. B. ein Porzellanschälchen, hinein, so beschlägt derselbe mit braunen bis schwarzen Flecken von Arsen. Auch aus Schwefelarsen kann man das Arsen abscheiden, indem man es mit einem Gemenge von trockner Soda und Cyankalium in einem Röhrchen (am besten im Kohlensäurestrome) zusammenschmilzt; das Arsen sublimirt hierbei ebenfalls als Spiegel.

Von der Arsensäure lässt sich die arsenige Säure durch ihr Verhalten gegen alkalische Kupferlösung unterscheiden; setzt man nämlich zu einer Lösung von arseniger Säure etwas Kupferlösung und neutralisirt dann mit Natronlauge, so entsteht ein schön grüner Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd, welcher sich in überschüssiger Natronlauge mit blauer Farbe löst. Wird diese blaue Lösung gekocht, so scheidet dieselbe unter Entfärbung rothes Kupferoxydul aus (gerade wie eine zuckerhaltige alkalische Kupferlösung):



$$As'''O.ONa + 2NaOH + 2Cu''(OH)_2$$

arsenigsaures Natron — Natronhydrat — Kupferoxydhydrat

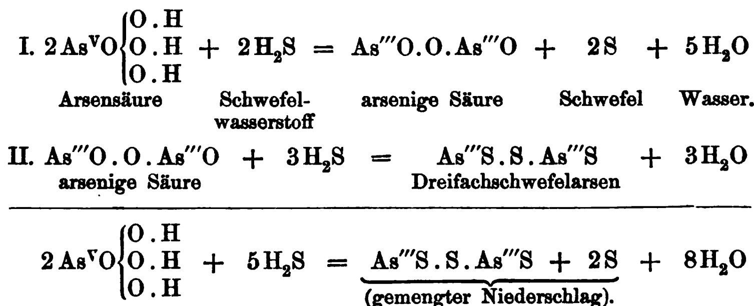
$$= As^{V}O\begin{cases}O.Na\\O.Na\\O.Na\end{cases} + \begin{pmatrix}Cu''\\|\\Cu''\end{pmatrix}''O'' + 3H_2O$$

arsensaures Natron — Kupferoxydul — Wasser.

Mit salpetersaurem Silberoxyd geben arsenigsaure Alkalien einen gelben, sowohl in Ammoniak, als auch in Salpetersäure löslichen Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd: $As'''(OAg)_3$; mit Chlorbaryum und essigsaurem Bleioxyd weisse Niederschläge.

Im Glasröhrchen für sich erhitzt sublimirt arsenige Säure leicht schon weit unter der Glühhitze in prächtigen diamantglänzenden Octaëdern; lässt man die Dämpfe aber über zuvor gut ausgeglühte, glühende Holzkohle streichen, so werden dieselben reducirt und man erhält ein schwarzes glänzendes Sublimat von metallischem Arsen. Wird *eine Spur* arseniger Säure vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt, so entwickelt sich ein äusserst intensiver Knoblauchgeruch.

11) **Arsensäure.** Die sauren Lösungen derselben sind namentlich durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff ausgezeichnet. Leitet man dieses Gas in eine Lösung von Arsensäure, so bemerkt man anfangs, und namentlich in der Kälte, keine Einwirkung; nach längerem Stehen in der Kälte (oft erst nach 12—24 Stunden), schneller beim Erhitzen, bildet sich ein Niederschlag zunächst von Schwefel, dann von Dreifachschwefelarsen, indem die Arsensäure durch den Schwefelwasserstoff zunächst zu arseniger Säure reducirt wird, welche dann ihrerseits wieder durch den neu hinzukommenden Schwefelwasserstoff gefällt wird. Die Fällung der Arsensäure durch das genannte Reagens erfolgt demnach in 2 Phasen, und der Niederschlag, welcher 5 At. Schwefel auf 2 At. Arsen enthält, ist keine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge von Dreifachschwefelarsen mit freiem Schwefel nach diesem Verhältniss; die Reactionen selbst verlaufen nach folgenden Gleichungen:



$$\text{I. } 2As^{V}O\begin{cases}O.H\\O.H\\O.H\end{cases} + 2H_2S = As'''O.O.As'''O + 2S + 5H_2O$$

Arsensäure — Schwefelwasserstoff — arsenige Säure — Schwefel — Wasser.

$$\text{II. } As'''O.O.As'''O + 3H_2S = As'''S.S.As'''S + 3H_2O$$

arsenige Säure — Dreifachschwefelarsen

$$2As^{V}O\begin{cases}O.H\\O.H\\O.H\end{cases} + 5H_2S = \underbrace{As'''S.S.As'''S + 2S}_{\text{(gemengter Niederschlag)}} + 8H_2O$$

Gegen Basen verhält sich die Arsensäure sehr ähnlich der Phosphorsäure; sie bildet wie diese ein in wässrigem Ammoniak fast unlösliches Ammonmagnesiadoppelsalz: $Mg''AmAsO_4 + 6H_2O$, und giebt beim Erwärmen mit überschüssiger salpetersaurer Lösung von molybdänsaurem Ammon einen gelben Niederschlag (arsenmolybdänsaures Ammon) in *gelber* Flüssigkeit. Mit salpetersaurem Silberoxyd geben arsensaure Alkalien einen braunrothen, sowohl in Ammoniak als auch in Salpetersäure löslichen Niederschlag: $AsO(OAg)_3$; mit Chlorbaryum und mit essigsaurem Bleioxyd weisse Niederschläge.

12) **Antimonoxyd**[1]. Die Lösungen dieses Metalloxydes sind namentlich durch den orangerothen Niederschlag charakterisirt, den Schwefelwasserstoff in ihnen hervorbringt. Derselbe ist leicht löslich in Schwefelammonium, sowie in heisser concentrirter Salzsäure, aber unlöslich in kohlensaurem Ammon und saurem schwefligsaurem Kali (Unterschied von Arsen). Durch ätzende und kohlensaure Alkalien wird nur weisses Oxyd gefällt, welches in einem grossen Ueberschusse verdünnter Natronlauge sich beim Kochen zunächst löst, bei grösserer Sättigung und längerem Kochen aber häufig krystallinisch wieder ausfällt; durch Wasser sog. Algarothpulver (von veränderlicher Zusammensetzung) oder basisches Chlorantimon, die Reaction ist die nämliche wie beim Wismuth, nur ist der Antimonniederschlag in Weinsäure leicht löslich. Bringt man Zink in eine salzsaure Antimonlösung, so wird das Antimon grösstentheils als schwarzes Pulver gefällt; macht man den Versuch in der beim Zinn angegebenen Weise auf Platinblech, so bildet sich auf diesem ein tiefschwarzer Ueberzug. Ein kleinerer Theil des Antimons verbindet sich aber, gleich dem Arsen, mit Wasserstoff zu Antimonwasserstoffgas ($Sb'''H_3$), welches mit dem Wasserstoffgase entweicht. Angezündet brennt dasselbe mit fahler, bläulichgrüner, schwach rauchender Flamme, welche hineingehaltene kalte Körper tiefschwarz beschlägt; leitet man es durch eine an einer Stelle zum Glühen erhitzte Glasröhre, so setzt sich das ausgeschiedene Antimon sowohl *vor* als auch *hinter* der erhitzten Stelle als schwarzer, innen silberglänzender Spiegel ab, welcher nur bei starker Hitze und unter vorhergehender Schmelzung verdampft. In Chlornatronlösung lösen sich Antimonflecke und -spiegel (im Gegensatz zu Arsen) nicht oder nur nach sehr langer Einwirkung; erhitzt man die Spiegel in einem ganz langsamen Strome Schwefelwasserstoffgas gelinde, so verwandeln sich dieselben in rothgelbes, in dicken Schichten fast schwarzes Schwefelantimon, welches sich in einem schwachen kalten Strome trocknen Salzsäuregases ausserordentlich schnell verflüchtigt (Arsenspiegel geben unter diesen Umständen gelbes, im Salzsäuregase *nicht* verschwindendes Schwefel-

[1] Verhalten des Antimons gegen Salpetersäure s. oben S. 19.

arsen). Mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohre erhitzt geben Antimonverbindungen einen weissen Beschlag und weisse, spröde Metallkörner, welche für sich erhitzt, mit weissem Rauche (der sich unter Umständen zu spiessigen Krystallen verdichtet) verbrennen. Borax und Phosphorsalz lösen leicht zu farblosen, in der Hitze schwach gelblichen Gläsern, die in der Reductionsflamme graulich trübe, aber nach längerem Blasen durch Verflüchtigung des reducirten Antimons wieder klar werden.

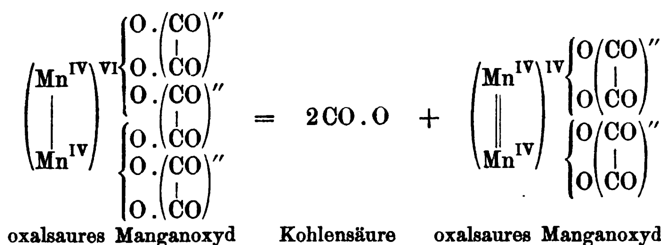
Die **Antimonsäure:** SbO_3H verhält sich gegen die meisten Reagentien wie das Antimonoxyd, scheidet aber, in salzsaurer Lösung mit Jodkalium erhitzt, aus diesem Jod aus; das derselben entsprechende Antimonpentasulfid: Sb_2S_5 ist in Ammoniak löslich, das Trisulfid nicht.

B) Metalloxyde, welche nicht aus sauren, wohl aber aus alkalischen Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt werden.

13) **Zinkoxyd.** Die Lösungen dieses Metalloxydes geben mit Schwefelammonium weisse Niederschläge von Schwefelzink, welche sich leicht schon in der Kälte in verdünnter Salzsäure lösen; bemerkenswerth ist, dass Schwefelwasserstoff aus völlig neutralen Lösungen einen Theil des Zinkes als Schwefelzink ausfällt, bis die entstehende freie Säure eine weitere Ausfällung verhindert, dass dagegen solche saure Lösungen, welche nur eine freie organische Säure (z. B. Essigsäure, Milchsäure etc.) enthalten, vollständig durch das genannte Reagens ausgefällt werden. Natronlauge sowie Ammoniak fällen Zinkoxydhydrat, welches sich im Ueberschusse des Fällungsmittels, sowie in Salmiak leicht löst (Unterschied von Thonerde). Kohlensaures Natron und Ammon fällen weisses basisches Carbonat, im Ueberschusse des letzteren löslich. Vor dem Löthrohre mit Soda auf Kohle erhitzt geben die Zinkverbindungen einen in der Hitze gelben, beim Erkalten weiss werdenden Beschlag, welcher mit einem Tropfen verdünnter Kobaltnitratlösung befeuchtet und wieder geglüht schön grün wird. Zinkoxyd leuchtet beim Glühen vor dem Löthrohre auf der Kohle stark mit grünlichem Scheine. Weder die Phosphorsalz- noch die Boraxperle wird durch Zinkoxyd gefärbt; grössere Mengen desselben machen die Perle beim Erkalten emailweiss.

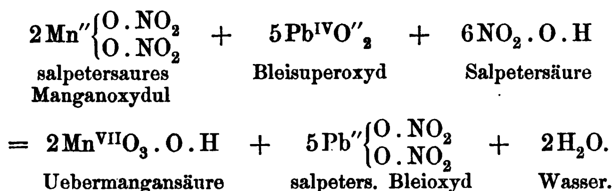
14) **Manganoxydul.** Seine Lösungen geben mit Schwefelammonium einen fleischfarbigen Niederschlag von hydratischem Schwefelmangan, der bei längerem Stehen unter Schwefelammonium häufig in grünes wasserfreies Sulfid übergeht, und selbst in Essigsäure sich leicht löst. Durch Natronlauge und Ammoniak (bei Abwesenheit von Salmiak) wird weisses Manganoxydulhydrat, durch

kohlensaures Natron und Ammon hellröthlich-weisses, im Ueberschusse des letzteren lösliches Carbonat gefällt; beide (besonders ersteres) oxydiren sich aber an der Luft schnell höher und färben sich dabei dunkler, endlich schwarzbraun; das gebildete Manganoxyduloxydhydrat ist in kalter concentrirter Oxalsäurelösung leicht löslich zu einer violettrothen Flüssigkeit, welche sich aber bald unter Entwicklung von Kohlensäure entfärbt:



oxalsaures Manganoxyd Kohlensäure oxalsaures Manganoxydul.

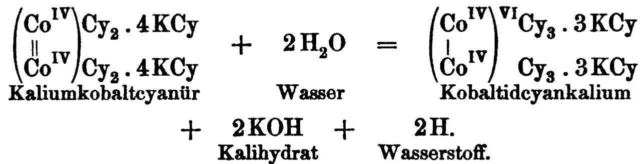
Kocht man eine chlorfreie Manganoxydullösung mit Bleisuperoxyd und Salpetersäure, so färbt sich die Flüssigkeit tief violettroth durch gebildete Uebermangansäure:



Mit Soda (und etwas Salpeter) auf Platinblech zusammengeschmolzen geben Manganverbindungen je nach ihrer Menge eine dunkel, fast schwarzgrüne bis bläulichgrüne, geschmolzene Masse (Alkalimanganat), welche sich in wenig Wasser mit grüner, durch Ansäuern in Roth umschlagender Farbe löst (Chamaeleon). Die Borax- wie die Phosphorsalzperle wird durch Mangan in der Oxydationsflamme intensiv, bei starker Sättigung undurchsichtig, violettroth gefärbt; in der Reductionsflamme wird die Perle wieder farblos.

15) **Kobaltoxydul.** In den Lösungen dieses Metalloxydes erzeugt Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkobalt, welcher in kalter verdünnter Salzsäure fast unlöslich ist (Unterschied von Eisen); aus einer sauren essigsauren Lösung wird es durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Ammoniak bringt einen blauen Niederschlag hervor, welcher sich im Ueberschusse des Fällungsmittels leicht löst; die so erhaltene Lösung ist dadurch ausgezeichnet, dass sie sehr rasch Sauerstoff aus der Luft absorbirt, sich braun färbt, und nun ammoniakalische Kobaltoxydverbindungen enthält (z. B. Roseokobaltchlorid: $10NH_3.Co_2Cl_6 + 2H_2O$.).

Natronlauge fällt in der Kälte zunächst blaues basisches Salz, welches beim Kochen mit einem Ueberschusse des Reagens in pfirsichblüthrothes Oxydulhydrat übergeht und sich ziemlich leicht durch Oxydation bräunlich färbt; kohlensaures Natron und Ammon fällen blauviolettes basisches Carbonat, im Ueberschusse des letzteren löslich. Cyankalium bringt in Kobaltoxydullösungen einen bräunlichen Niederschlag: $\begin{pmatrix} Co^{IV} \\ \| \\ Co^{IV} \end{pmatrix} \begin{matrix} {}^{IV}Cy_2 \\ {}^{IV} \\ Cy_2 \end{matrix}$ hervor, der sich im Uebermaass leicht löst, zunächst unter Bildung des Salzes: $4KCy.2CoCy_2$. Wird die Lösung desselben unter Zusatz von Cyankaliumlösung gekocht, so entwickelt sich Wasserstoffgas und es bildet sich Kobaltidcyankalium, entsprechend dem Ferridcyankalium:



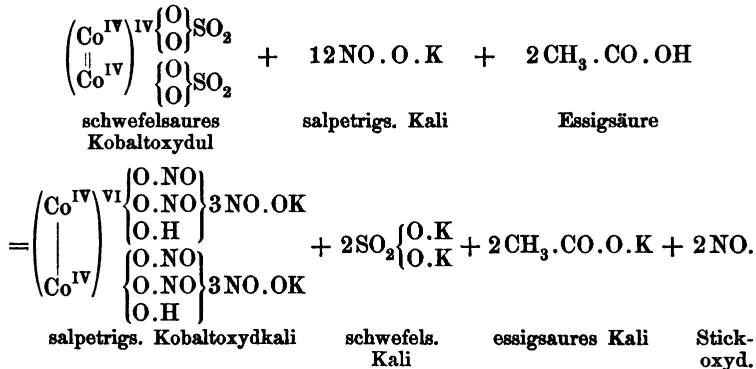
$$\begin{pmatrix} Co^{IV} \\ \| \\ Co^{IV} \end{pmatrix} \begin{matrix} Cy_2.4KCy \\ {}^{IV} \\ Cy_2.4KCy \end{matrix} + 2H_2O = \begin{pmatrix} Co^{IV} \\ | \\ Co^{IV} \end{pmatrix} \begin{matrix} {}^{VI}Cy_3.3KCy \\ \\ Cy_3.3KCy \end{matrix}$$

Kaliumkobaltcyanür — Wasser — Kobaltidcyankalium

$$+ 2KOH + 2H.$$

Kalihydrat — Wasserstoff.

In mit Essigsäure angesäuerten Kobaltoxydullösungen bringt eine conc. Lösung von salpetrigsaurem Kali beim gelinden Erwärmen einen gelben pulverigen Niederschlag hervor, salpetrigsaures Kobaltoxydkali:



$$\begin{pmatrix} Co^{IV} \\ \| \\ Co^{IV} \end{pmatrix} \begin{matrix} {}^{IV}\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} SO_2 \\ \left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} SO_2 \end{matrix} + 12NO.O.K + 2CH_3.CO.OH$$

schwefelsaures Kobaltoxydul — salpetrigs. Kali — Essigsäure

$$= \begin{pmatrix} Co^{IV} \\ | \\ Co^{IV} \end{pmatrix} \begin{matrix} {}^{VI}\left\{\begin{matrix} O.NO \\ O.NO \\ O.H \end{matrix}\right\} 3NO.OK \\ \left\{\begin{matrix} O.NO \\ O.NO \\ O.H \end{matrix}\right\} 3NO.OK \end{matrix} + 2SO_2\left\{\begin{matrix} O.K \\ O.K \end{matrix}\right. + 2CH_3.CO.O.K + 2NO.$$

salpetrigs. Kobaltoxydkali — schwefels. Kali — essigsaures Kali — Stickoxyd.

Wie man aus dieser Gleichung ersieht, geht das vierwerthige Doppelatom Kobalt in den sechswerthigen Zustand über (indem die beiden Atome sich gegenseitig nur noch mit je einer Werthigkeit binden), und die so thätig werdenden beiden Affinitätseinheiten werden durch je ein Hydroxylatom gesättigt, welches von je einem Atom salpetriger Säure (durch die Essigsäure in Freiheit gesetzt) stammt, dessen andere Bestandtheile als Stickoxyd entweichen. Das salpetrigsaure Kobaltoxydkali ist in Wasser und

verdünnten Säuren nicht unlöslich, wohl aber in einer Flüssigkeit, welche salpetrigsaures oder essigsaures Kali enthält. Charakteristisch für Kobalt ist die tief blaue Farbe, welche es der Borax- und der Phosphorsalzperle ertheilt, und welche durch die Reductionsflamme nicht verändert wird.

16) **Nickeloxydul.** Seine Lösungen zeigen in ihrem Verhalten viel Aehnlichkeit mit denen des Kobaltoxyduls; namentlich gegen Schwefelammonium, insofern das gefällte Schwefelnickel in verdünnten und kalten Säuren ebenso unlöslich ist, als das Schwefelkobalt; es unterscheidet sich aber von letzterem schon dadurch, dass es in Schwefelammonium, namentlich bei Gegenwart von freiem Ammoniak, in geringer Menge mit brauner Farbe löslich ist. Aus dieser Lösung wird das Schwefelnickel durch Ansäuern mit Essigsäure und Erwärmen völlig ausgefällt. Natronlauge, Ammoniak, kohlensaures Natron und Ammon bringen grüne, in Ammoniak und kohlensaurem Ammon mit blauer Farbe lösliche Niederschläge hervor; diese Lösung nimmt aus der Luft keinen Sauerstoff auf. Durch Cyankalium, resp. Blausäure wird alles Nickel als in Cyankalium lösliches Cyannickel gefällt; diese Lösung bleibt beim Kochen unverändert und wird daher auch noch nach dem Kochen durch Salzsäure gefällt. (Unterschied von Kobalt). Durch salpetrigsaures Kali werden Nickellösungen nicht gefällt (Unterschied von Kobalt). Die Borax- wie die Phosphorsalzperle wird durch Nickelverbindungen in der Oxydationsflamme heiss eigenthümlich rothgelb bis violettbräunlich, in der Kälte heller gefärbt; in der Reductionsflamme wird die Boraxperle grau und trüb, bei längerem Blasen ballt sich häufig das ausgeschiedene metallische Nickel zu einem Klümpchen zusammen.

17) **Eisenoxydul (Ferrosalze).** Die Lösungen des Eisenoxyduls werden durch Schwefelammonium schwarz gefällt (bei sehr starker Verdünnung oft nur grünlich gefärbt), der Niederschlag löst sich schon in der Kälte leicht in verdünnten Säuren (Unterschied von Co und Ni). Durch ätzende und kohlensaure Alkalien entstehen zunächst (grünlich) weisse Niederschläge von Eisenoxydulhydrat und kohlensaurem Eisenoxydul, welche aber unter Sauerstoffaufnahme aus der Luft sehr schnell grün, später schmutzig braun bis schwarz und endlich rothbraun werden. Salmiak verhindert die Fällung durch Ammoniak (s. oben). Ferrocyankalium erzeugt in Eisenoxydullösungen einen (bläulich) weissen Niederschlag, der an der Luft oder mit Chlor oder Salpetersäure behandelt sehr schön blau wird. Der Niederschlag ist nicht reines Eisencyanür: $\left(\begin{array}{c}Fe^{IV}\\ \| \\ Fe^{IV}\end{array}\right)\begin{array}{l}^{IV}Cy_2\\ \\ Cy_2\end{array}$, sondern er enthält je nach den bei seiner Bildung obwaltenden Verhältnissen wechselnde Mengen von Kalium; häufig entsteht er nach der Gleichung:

$$2\left(\begin{array}{l}Fe^{IV}\\ \Vert\\ Fe^{IV}\end{array}\right)^{IV}\begin{array}{l}Cy_2\,.\,4\,KCy\\ \\ Cy_2\,.\,4\,KCy\end{array} + 3\left(\begin{array}{l}Fe^{IV}\\ \Vert\\ Fe^{IV}\end{array}\right)^{IV}\begin{array}{l}\left\{\begin{array}{l}O\\ O\end{array}\right\}SO_2\\ \left\{\begin{array}{l}O\\ O\end{array}\right\}SO_2\end{array} = 6\,SO_2\left\{\begin{array}{l}O\,.\,K\\ O\,.\,K\end{array}\right.$$

Ferrocyankalium — schwefels. Eisenoxydul — schwefels. Kali

$$+\left(\left(\begin{array}{l}Fe^{IV}\\ \Vert\\ Fe^{IV}\end{array}\right)^{IV}\begin{array}{l}Cy_2\,.\,4\,KCy\\ \\ Cy_2\,.\left(\begin{array}{l}Fe\\ \Vert\\ Fe\end{array}\right)^{IV}\begin{array}{l}Cy_2\\ Cy_2\end{array}\end{array} + \left(\begin{array}{l}Fe^{IV}\\ \Vert\\ Fe^{IV}\end{array}\right)^{IV}\begin{array}{l}Cy_2\,.\left(\begin{array}{l}Fe\\ \Vert\\ Fe\end{array}\right)^{IV}\begin{array}{l}Cy_2\\ Cy_2\end{array}\\ Cy_2\,.\left(\begin{array}{l}Fe\\ \Vert\\ Fe\end{array}\right)^{IV}\begin{array}{l}Cy_2\\ Cy_2\end{array}\end{array}\right)$$

weisser Niederschlag, Ferrocyaneisenkalium.

Wie man sieht, entsteht die Verbindung durch theilweise Substitution des Kaliums im Ferrocyankalium durch vierwerthige Doppelatome von Eisen. Ferridcyankalium erzeugt in Eisenoxydullösungen sofort einen blauen Niederschlag, sog. Berliner(Turnbulls)blau, welches ebenfalls häufig Kalium enthält; aus stark saurer Lösung gefällt, bildet es sich nach der Gleichung:

$$2\left(\begin{array}{l}Fe^{IV}\\ |\\ Fe^{IV}\end{array}\right)^{IV}\begin{array}{l}Cy_3\,.\,3\,KCy\\ \\ Cy_3\,.\,3\,KCy\end{array} + 3\left(\begin{array}{l}Fe^{IV}\\ \Vert\\ Fe^{IV}\end{array}\right)^{IV}\begin{array}{l}Cl_2\\ \\ Cl_2\end{array}$$

Ferridcyankalium — Eisenchlorür

$$= 12\,KCl + \left(\begin{array}{l}Fe^{IV}\\ |\\ Fe^{IV}\end{array}\right)^{VI}\begin{array}{l}Cy_2\,.\,Cy_2(Fe^{IV} = Fe^{IV})^{IV}Cy_2\,.\,Cy_2\\ Cy_2\,.\,Cy_2(Fe^{IV} = Fe^{IV})^{IV}Cy_2\,.\,Cy_2\\ Cy_2\,.\,Cy_2(Fe^{IV} = Fe^{IV})^{IV}Cy_2\,.\,Cy_2\end{array}\left(\begin{array}{l}Fe^{IV}\\ |\\ Fe^{IV}\end{array}\right)^{VI}$$

Chlorkalium — Turnbulls Blau.

Die Eisenoxydullösungen sind endlich ausgezeichnet durch ihre Fähigkeit, Stickoxydgas unter Bildung löslicher, schwarzbrauner Verbindungen zu absorbiren, s. bei Salpetersäure.

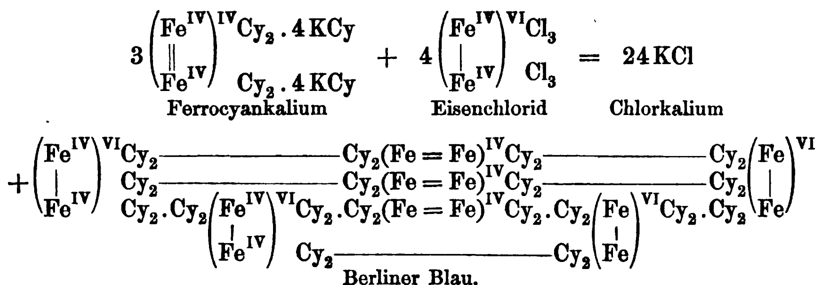
18) **Eisenoxyd (Ferrisalze).** Die Lösungen desselben werden von Schwefelwasserstoff reducirt unter Abscheidung von Schwefel (s. oben), durch Schwefelammonium entsteht ein schwarzer Niederschlag, bestehend aus einem Gemenge von Schwefel mit Eisensulfür:

$$\left(\begin{array}{l}Fe^{IV}\\ |\\ Fe^{IV}\end{array}\right)^{VI}\begin{array}{l}Cl_3\\ \\ Cl_3\end{array} + 3\,Am_2S = 6\,AmCl + \left(\begin{array}{l}Fe^{IV}\\ \Vert\\ Fe^{IV}\end{array}\right)^{IV}\begin{array}{l}S''\\ \\ S''\end{array} + S$$

Eisenchlorid — Schwefelammonium — Salmiak — Eisensulfür — Schwefel.

Durch ätzende und kohlensaure Alkalien (auch durch kohlensauren Baryt in der Kälte) entstehen rothbraune Niederschläge von (reinem, bez. kohlensäurehaltigem) Eisenoxydhydrat. Rhodankalium färbt die sauren Eisenoxydlösungen dunkel blutroth unter Bildung von löslichem Eisenrhodanid durch doppelte Zersetzung (Unterschied

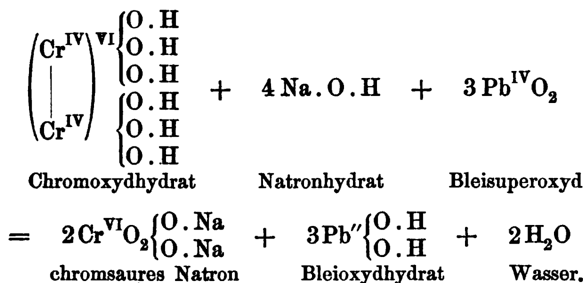
von Eisenoxydul). Ferrocyankalium erzeugt sofort einen Niederschlag von Berlinerblau, der ebenfalls, wie die oben erwähnten Niederschläge, häufig etwas Kalium enthält. Er bildet sich nach folgender Gleichung:



In der Borax- wie in der Phosphorsalzperle lösen sich Eisenverbindungen in der Oxydationsflamme zu heiss gelben bis rothen, kalt farblosen bis gelben Gläsern, welche in der Reductionsflamme kalt bouteillengrün (Boraxperle) bis röthlich (Phosphorsalzperle) werden.

C) Metalloxyde, welche aus neutraler Lösung durch Schwefelammonium als Oxydhydrate gefällt werden.

19) **Chromoxyd.** Aus den grünen oder violetten Lösungen dieses Metalloxydes fällt Schwefelammonium graugrünes Oxydhydrat, nicht Schwefelchrom (s. oben). Aetzende Alkalien fällen ebenfalls grünes oder grauviolettes Oxydhydrat, welches in Natronlauge leicht mit grüner Farbe löslich ist, aber aus dieser Lösung durch Kochen gefällt wird. Erwärmt man die (grüne) alkalische Chromoxydlösung mit etwas Bleisuperoxyd, so färbt sie sich gelb infolge der Bildung von chromsaurem Natron:



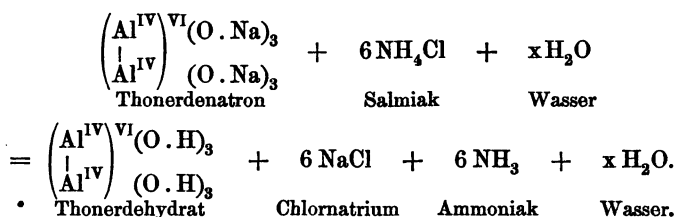
$$= 2\,Cr^{VI}O_2\begin{cases}O.Na\\O.Na\end{cases} + 3\,Pb''\begin{cases}O.H\\O.H\end{cases} + 2\,H_2O$$

chromsaures Natron — Bleioxydhydrat — Wasser.

Das entstandene Bleioxydhydrat bleibt in dem überschüssigen Alkali gelöst. Kohlensaure Alkalien (auch kohlensaurer Baryt) fällen

stark basisch-kohlensaures Chromoxyd, welches frisch gefällt in ersteren löslich ist. Ammoniak und kohlensaures Ammon wirken ganz ebenso, wie die fixen Alkalien, nur lösen sich die Niederschläge beim Stehen allmählich im Ueberschusse des Reagens (besonders bei Gegenwart von Salmiak) zu violettrothen Flüssigkeiten auf, welche ammoniakalische Chromverbindungen enthalten. Mit Soda und etwas Salpeter auf Platinblech geschmolzen geben die Chromverbindungen eine gelbe Masse, welche sich in Wasser mit gleicher, beim Ansäuern in Roth umschlagender Farbe löst (chromsaures Alkali). Die Borax- wie die Phosphorsalzperle wird durch Chromverbindungen in der Oxydationsflamme heiss gelb bis roth, kalt smaragdgrün gefärbt, in der Reductionsflamme warm und kalt schön grün.

20) **Thonerde.** Die Lösungen der Thonerde zeigen in ihrem Verhalten viel Aehnlichkeit mit denen des Chromoxyds; sie ist ebenfalls in Natronlauge (sowie in Barytwasser) löslich, wird aber aus dieser Lösung beim Kochen nicht gefällt. Setzt man aber Salmiak hinzu, so scheidet sich die Thonerde als weisser gelatinöser Niederschlag aus. Es rührt dies daher, dass die Natronlauge den Salmiak zersetzt unter Bildung von Chlornatrium und freiem Ammoniak; da dieses letztere aber die Thonerde nicht (richtiger fast nicht) aufzulösen vermag, so fällt sie eben aus. Geringe Mengen von Thonerde in viel Natron gelöst, sind indessen auf diese Weise schwer, oft gar nicht zu finden, da man einerseits kein Mittel hat um zu erkennen, wenn alles Natron durch den Salmiak in Chlornatrium übergeführt ist, und da andererseits eine grössere Menge freies Ammoniak doch merkliche Mengen Thonerde zu lösen vermag. Man geht daher stets viel sicherer, wenn man zu der durch Natron alkalischen Flüssigkeit vorsichtig soviel Salzsäure setzt, bis die Reaction eben sauer ist, und dann durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak wieder alkalische Reaction hervorruft:



$$\underset{\text{Thonerdenatron}}{\left(\begin{matrix} Al^{IV} \\ | \\ Al^{IV} \end{matrix}\right)^{VI}\begin{matrix}(O.Na)_3 \\ \\ (O.Na)_3\end{matrix}} + \underset{\text{Salmiak}}{6\,NH_4Cl} + \underset{\text{Wasser}}{x\,H_2O}$$

$$= \underset{\text{Thonerdehydrat}}{\left(\begin{matrix} Al^{IV} \\ | \\ Al^{IV} \end{matrix}\right)^{VI}\begin{matrix}(O.H)_3 \\ \\ (O.H)_3\end{matrix}} + \underset{\text{Chlornatrium}}{6\,NaCl} + \underset{\text{Ammoniak}}{6\,NH_3} + \underset{\text{Wasser.}}{x\,H_2O.}$$

Kohlensaure Alkalien (auch kohlensaurer Baryt) fällen kohlensäurehaltiges Thonerdehydrat, welches in einem Ueberschusse des Reagens kaum löslich ist. Befeuchtet man geglühte Thonerde mit etwas salpetersaurer Kobaltlösung und glüht hierauf stark, so erhält man eine ungeschmolzene, tief himmelblaue Masse, welche bei Kerzenlicht violett erscheint.

D) Metalloxyde, deren Lösungen durch Schwefelammonium nicht gefällt werden, wohl aber durch kohlensaures Ammon.

21) **Baryt.** Die Barytlösungen werden durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium oder Ammoniak nicht gefällt, durch *reine* Natronlauge nur wenn sie ziemlich concentrirt sind — der Niederschlag von Barythydrat ($Ba''\begin{cases} O.H \\ O.H \end{cases} + 8H_2O$) löst sich in viel Wasser völlig auf —, durch kohlensaure Alkalien auch bei grösserer Verdünnung. Der kohlensaure Baryt ist in kohlensäurehaltigem Wasser etwas löslich, scheidet sich aber beim Erwärmen, namentlich nach Zusatz von etwas Ammoniak ab. Schwefelsäure fällt selbst aus den verdünntesten Barytlösungen schwefelsauren Baryt aus (s. oben); ebenso verhalten sich Lösungen schwefelsaurer Salze, namentlich auch Gypswasser, welches *sofort* einen Niederschlag in Barytlösungen erzeugt. Kieselflusssäure erzeugt einen Niederschlag von Kieselfluorbaryum (Unterschied von Strontian und Kalk):



$$Ba''Cl_2 + 2HF.Si^{IV}F_4 = Ba''F_2.Si^{IV}F_4 + 2HCl$$

Chlorbaryum Kieselflusssäure Kieselfluorbaryum Salzsäure.

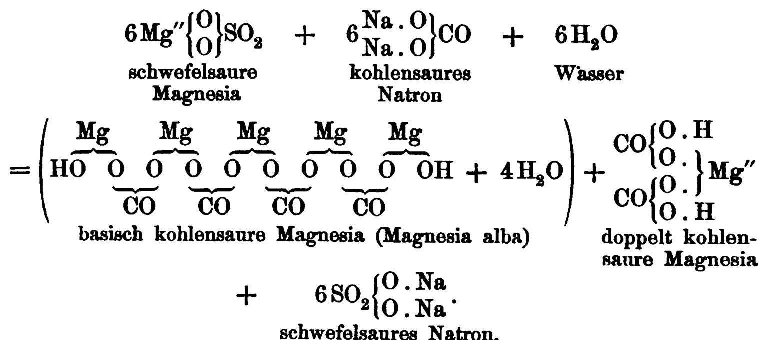
Saures chromsaures Kali fällt gelben chromsauren Baryt, in verdünnten Säuren schwer löslich (Unterschied von Strontian und Kalk). Bringt man eine mit Salzsäure befeuchtete Barytverbindung am Platindrath in die nicht leuchtende Gasflamme, so wird letztere gelbgrün gefärbt; enthält die Probe eine Spur Natron, so ist die Flamme zunächst gelb, wird aber bei längerem Glühen allmählich grün. Schwefelsauren Baryt reducirt man am besten zunächst durch Glühen in der leuchtenden Gasflamme theilweise zu Schwefelbaryum, befeuchtet die Probe nach dem Erkalten mit etwas Salzsäure und bringt sie nun in die nicht leuchtende Flamme. Das Spektrum s. auf der Tafel.

22) **Strontian.** Gegen Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, ätzende und kohlensaure Alkalien zeigen Strontianlösungen dasselbe Verhalten wie für Baryt angegeben worden ist. Durch Schwefelsäure werden Strontianlösungen ebenfalls gefällt, doch ist der gefällte schwefelsaure Strontian in Wasser und verdünnten Säuren nicht ganz so unlöslich wie der schwefelsaure Baryt; daher kommt es auch, dass durch Gypswasser nicht sofort, sondern immer erst nach ein paar Minuten eine Fällung bewirkt wird. Saures chromsaures Kali und Kieselflusssäure fällen Strontianlösungen nicht (Unterschied von Baryt). Strontianverbindungen färben die nicht leuchtende Gasflamme intensiv roth; durch blaues (Kobalt-)Glas betrachtet, erscheint die Flamme purpurn bis rosa. Das Spektrum ist durch eine schöne blaue Linie ausgezeichnet (s. d. Tafel).

23) **Kalk.** Auch Kalklösungen zeigen gegen die sechs allgemeinen Reagentien dasselbe Verhalten wie Baryt und Strontian; durch

Schwefelsäure entsteht in denselben ebenfalls ein Niederschlag von wasserhaltigem schwefelsaurem Kalk, Gyps: $Ca''\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}SO_2 + 2H_2O$, allein derselbe ist nicht pulverig, sondern grobflockig, krystallinisch. löst sich in etwa 400 Thl. Wasser, viel leichter in verdünnten Säuren, nicht in Alkohol. Aus einigermassen verdünnten Lösungen wird daher der Kalk durch Schwefelsäure erst nach längerem Stehen (und dann in deutlichen Kryställchen), aus stark verdünnter gar nicht gefällt. Durch oxalsaures Ammon entsteht ein pulveriger Niederschlag von oxalsaurem Kalk, leicht löslich in Salz- und Salpetersäure, dagegen unlöslich in Essigsäure und Oxalsäure (Unterschied von Magnesia, nicht von Baryt und Strontian). Eine nicht leuchtende Gasflamme wird durch Kalkverbindungen gelblich roth gefärbt; durch blaues Glas betrachtet erscheint sie schwach grüngrau; das Spektrum s. auf der Tafel.

24) **Magnesia.** Durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium werden die Lösungen derselben nicht gefällt, wohl aber durch Ammoniak (Unterschied von Baryt, Strontian und Kalk), der Niederschlag von Magnesiahydrat ist in Salmiak leicht löslich (s. oben). Natronlauge fällt ebenfalls Magnesiahydrat, kohlensaures Natron basisch kohlensaure Magnesia, während ein Theil Magnesia als doppelt kohlensaures Salz in Lösung bleibt:



$$6Mg''\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}SO_2 + 6\begin{matrix}Na.O\\Na.O\end{matrix}\Big\}CO + 6H_2O$$

schwefelsaure Magnesia — kohlensaures Natron — Wasser

$$= \left(HO\,\overset{Mg}{O\;O}\;\overset{Mg}{O\;O}\;\overset{Mg}{O\;O}\;\overset{Mg}{O\;O}\;\overset{Mg}{O\;OH} + 4H_2O\right) + \begin{matrix}CO\left\{\begin{matrix}O.H\\O.\end{matrix}\right.\\CO\left\{\begin{matrix}O.\\O.H\end{matrix}\right.\end{matrix}\Big\}Mg''$$

basisch kohlensaure Magnesia (Magnesia alba) — doppelt kohlensaure Magnesia

$$+ 6SO_2\left\{\begin{matrix}O.Na\\O.Na\end{matrix}\right..$$

schwefelsaures Natron.

Erhitzt man die Lösung der doppelt kohlensauren Magnesia zum Kochen, so entweicht Kohlensäure und das neutrale kohlensaure Salz fällt aus:

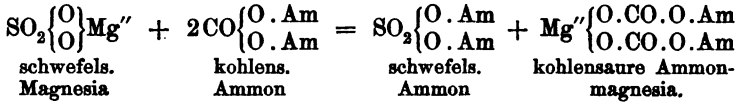


$$Mg''\left\{\begin{matrix}O.CO.O.H\\O.CO.O.H\end{matrix}\right. = Mg\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}CO + CO.O + H_2O$$

doppelt kohlensaure Magnesia — neutrale kohlens. Magnesia — Kohlensäure — Wasser.

Der Niederschlag von basisch kohlensaurer Magnesia ist in Salmiak leicht löslich. Kohlensaures Ammon fällt nicht zu verdünnte Magnesialösungen erst nach einiger Zeit; aus concentrirten Lösungen

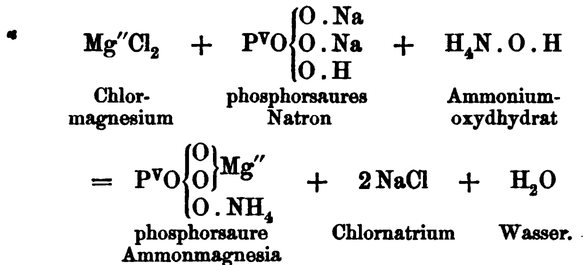
fällt nach Zusatz eines bedeutenden Ueberschusses einer concentrirten Lösung von neutralem kohlensaurem Ammon kohlensaure Ammonmagnesia krystallinisch heraus, welche in einer conc. Lösung von kohlensaurem Ammon fast völlig unlöslich ist:



$$SO_2\begin{Bmatrix}O\\O\end{Bmatrix}Mg'' + 2CO\begin{Bmatrix}O.Am\\O.Am\end{Bmatrix} = SO_2\begin{Bmatrix}O.Am\\O.Am\end{Bmatrix} + Mg''\begin{Bmatrix}O.CO.O.Am\\O.CO.O.Am\end{Bmatrix}$$

schwefels. Magnesia — kohlens. Ammon — schwefels. Ammon — kohlensaure Ammonmagnesia.

Phosphorsaures Natron bewirkt in nicht zu verdünnten Magnesialösungen einen voluminösen flockigen Niederschlag von phosphorsaurer Magnesia; derselbe wird nach einiger Zeit krystallinisch, aus verdünnten Lösungen scheidet er sich daher erst nach längerer Zeit und krystallisirt aus. Frisch gefällt ist derselbe in Salmiak etwas löslich, die Lösung trübt sich aber schnell unter Abscheidung eines krystallinischen Pulvers; setzt man einen starken Ueberschuss von Ammoniak zu, so entsteht ein in verdünntem Ammoniak unlöslicher, krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammonmagnesia:



$$Mg''Cl_2 + P^{V}O\begin{Bmatrix}O.Na\\O.Na\\O.H\end{Bmatrix} + H_4N.O.H$$

Chlormagnesium — phosphorsaures Natron — Ammoniumoxydhydrat

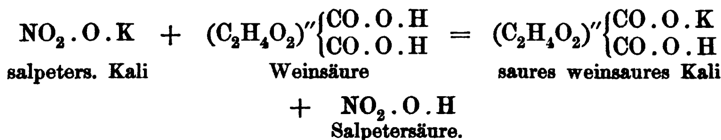
$$= P^{V}O\begin{Bmatrix}\begin{Bmatrix}O\\O\end{Bmatrix}Mg''\\O.NH_4\end{Bmatrix} + 2NaCl + H_2O$$

phosphorsaure Ammonmagnesia — Chlornatrium — Wasser.

Magnesiasalze färben die nicht leuchtende Gasflamme nicht. Befeuchtet man geglühte Magnesia mit etwas verdünnter Kobaltnitratlösung, trocknet und glüht wieder heftig vor dem Löthrohre, so erhält man eine fleischrothe ungeschmolzene Masse.

E) Metalloxyde, deren Lösungen durch keines der sechs allgemeinen Reagentien gefällt werden.

25) **Kali.** Das Kali wird aus seinen Lösungen nur durch wenige Reagentien gefällt. Weinsteinsäure erzeugt in concentrirten Lösungen sofort oder doch beim Schütteln einen weissen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kali:



$$NO_2.O.K + (C_2H_4O_2)''\begin{Bmatrix}CO.O.H\\CO.O.H\end{Bmatrix} = (C_2H_4O_2)''\begin{Bmatrix}CO.O.K\\CO.O.H\end{Bmatrix}$$

salpeters. Kali — Weinsäure — saures weinsaures Kali

$$+ NO_2.O.H$$

Salpetersäure.

Der Niederschlag ist in Wasser nicht unlöslich, entsteht deshalb nicht in verdünnten Lösungen; noch löslicher als in Wasser ist er in verdünnten Säuren, wird aber aus dieser Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge (die Reaction muss *sauer* bleiben) gefällt. Am empfindlichsten ist die Reaction, wenn man statt Weinsäure eine concentrirte Lösung von saurem weinsaurem Natron anwendet. Ferner werden saure, am besten salzsaure Kalilösungen durch Platinchlorid gefällt; der krystallinische Niederschlag ist Kaliumplatinchlorid $2KCl.Pt^{IV}Cl_4$, schwer löslich in Wasser und verdünnten Säuren, unlöslich in absolutem Alkohol. Kieselflusssäure fällt Kieselfluorkalium: K_2SiF_6 als durchsichtigen, schön farbenspielenden Niederschlag, den man nach dem Absitzen besonders deutlich wahrnimmt; er ist in Wasser sehr schwer löslich. Der nicht leuchtenden Gasflamme ertheilen die Kalisalze eine violette Farbe, welche schon durch kleine Mengen Natron völlig verdeckt wird; durch blaues Glas erscheint die Kaliflamme rothviolett, auch bei Gegenwart von Natron, dessen gelbe Strahlen durch das blaue Glas völlig absorbirt werden. Das Spektrum besteht aus einer rothen und einer violetten Linie (s. d. Tafel).

26) **Natron.** Die Lösungen desselben werden weder durch die sechs allgemeinen, noch durch die bei Kali angeführten Reagentien gefällt. Nur durch eine Lösung von saurem pyroantimonsaurem Kali:

$$\begin{matrix} SbO\begin{cases} OK \\ OH \end{cases} \\ O \\ SbO\begin{cases} OH \\ OK \end{cases} \end{matrix} \quad (+\ 6H_2O)$$

wird das entsprechende saure Natronsalz als krystallinischer, in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag gefällt; die Reaction ist aber nur dann beweisend, wenn keine Spur einer anderen Base als Kali und Natron vorhanden ist. Man erkennt es am besten durch die äusserst intensive und characteristische gelbe Färbung, welche es der nicht leuchtenden Flamme des Bunsen'schen Brenners ertheilt; das Spektrum besteht aus einer glänzenden gelben Linie (s. d. Tafel).

27) **Ammoniak.** Obwohl kein Metalloxyd, muss es doch hier mit aufgeführt werden, da seine Verbindungen sich denen des Kalis und Natrons ganz ähnlich verhalten. Es wird durch ganz dieselben Reagentien gefällt und auch in derselben Weise wie dies für Kali angegeben wurde; characteristisch für seine Salze ist, dass sie sämmtlich flüchtig sind (mit Ausnahme derer, welche eine feuerbeständige Säure enthalten), sowie dass sie mit Natronlauge übergossen *schon in der Kälte* den characteristischen Geruch nach Ammoniak entwickeln. Gasförmiges Ammoniak bildet ferner weisse Nebel mit Salzsäuredämpfen, und bläut geröthetes Lackmuspapier.

Anhang. Spektralanalyse.

Mit dem Namen *Spektralapparat* oder *Spektroskop* bezeichnet man eine Vorrichtung, welche gestattet, einen Lichtstrahl durch einen engen, mit der brechenden Kante eines Prismas parallelen Spalt auf letzteres fallen zu lassen, und nach dem Durchgange durch dasselbe mittelst eines Fernrohrs zu beobachten. Benutzt man zu diesem Versuche das durch Einbringen einer Natriumverbindung gelb gefärbte Licht einer Bunsenflamme (Natriumlicht), so sieht man im Fernrohre ein gelbes Bild des erwähnten Spaltes, welches aber durch das Prisma abgelenkt ist. Wendet man dagegen statt des Natriumlichtes, welches monochromatisch ist, d. h. nur Strahlen von einerlei Wellenlänge enthält, ein anderes an, welches nicht einfarbig ist, sondern Strahlen verschiedener Wellenlänge und Brechbarkeit enthält, so sieht man im Fernrohre so viele verschieden gefärbte Spaltbilder, als Strahlen verschiedener Wellenlänge vorhanden sind. Da diese Spaltbilder uns in Gestalt leuchtender Linien erscheinen, so bezeichnet man dieselben als *Spektrallinien;* stossen aber zwei oder mehrere derselben mit ihren Rändern unmittelbar an einander, so bilden sie ein mehr oder weniger breites *Band (Streifen).* Diese letztere Erscheinung tritt im ausgedehntesten Masse bei Benutzung weissen, d. h. Strahlen aller Wellenlängen enthaltenden Lichtes ein, in welchem Falle wir überhaupt keine Linien mehr sehen, sondern nur ein einziges breites, die bekannten Regenbogenfarben zeigendes Band.

Die spektroskopische Untersuchung der durch die verschiedenen Metalle gefärbten Flammen hat nun ergeben, dass diese Färbungen für die einzelnen Metalle charakteristisch sind, dass die verschiedenen Verbindungen eines Metalles immer dieselben Spektrallinien im Spektroskope erzeugen; man kann daher umgekehrt aus dem Auftreten dieser Linien mit Sicherheit auf die Anwesenheit des betreffenden Metalles schliessen. Ferner hat sich bei diesen Untersuchungen gezeigt, dass schon ganz unwägbar kleine Mengen eines Metalls hinreichend sind, um das Auftreten der charakteristischen Linien im Spektroskope zu bewirken. Dabei ist es indessen nicht ganz gleichgültig, welche Metallverbindung man in die Flamme bringt; die flüchtigste giebt die stärkste Reaction, daher sind die Chloride am besten für diese Versuche geeignet.

Man stellt dieselben am besten in der Weise an, dass man an der Oese eines mit Säure völlig gereinigten und dann noch längere Zeit in der Bunsenflamme (bis diese nicht mehr gefärbt wird) ausgeglühten Platindrahtes etwas von der zu untersuchenden Substanz befestigt (z. B. mit etwas Salzsäure befeuchtet), und nun wieder in die Bunsenflamme einführt; man beobachtet dann im Spektroskop, welche Linien auftreten. An grösseren Apparaten ist noch eine besondere Vorrichtung angebracht, welche eine leuch-

tende Skala im Gesichtsfelde sehen lässt, vermittelst welcher man die Lage der einzelnen Linien jederzeit genau bestimmen kann. Die beigefügte Tafel zeigt eine Anzahl der wichtigsten, schon mit einem Bunsenbrenner zu beobachtenden Metallspektra.

Bei der Beurtheilung der Resultate darf man aber nie ausser Acht lassen, dass die Spektralanalyse äusserst empfindlich ist, und dass schon die geringsten Spuren vieler Metalle mit Leichtigkeit durch dieselbe nachgewiesen werden können; es genügt — um nur ein Beispiel anzuführen — einen völlig rein ausgeglühten Platindraht einmal mit den Fingern anzufassen, um ihm sofort die Fähigkeit zu ertheilen, die Bunsenflamme gelb zu färben, d. h. die Reaction auf Natrium zu geben.

II. Säuren.

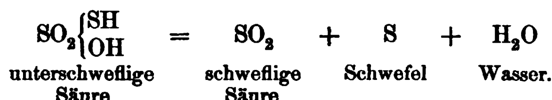
A) Sauerstoffhaltige Säuren.

a) Die neutralen Salze derselben werden durch Chlorbaryum gefällt.

1) **Schwefelsäure.** Für Schwefelsäure und schwefelsaure Salze ist namentlich die Fällbarkeit derselben durch Chlorbaryum und essigsaures Bleioxyd charakteristisch (s. oben); der schwefelsaure Baryt ist in Wasser und kalten verdünnten Säuren ganz unlöslich, in heissen concentrirteren Säuren dagegen merklich löslich; durch Schmelzen oder öfters wiederholtes Kochen mit kohlensauren Alkalien wird er völlig zersetzt, durch Kochen mit einem Gemenge von 1 Thl. kohlensaurem mit 3 Thln. schwefelsaurem Kali aber nicht. Schmilzt man schwefelsaure Salze oder überhaupt Schwefelverbindungen mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohre zusammen, so erhält man durch Reduction und theilweise Wiederoxydation eine bräunlichrothe Masse (Hepar, Schwefelleber), welche mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt und mit Wasser befeuchtet blankes Silber schwärzt. (Bei genauen Versuchen darf man keine Leuchtgasflamme zum Löthrohrblasen benutzen, da dieselbe häufig genügende Mengen Schwefel enthält, um die Reaction auch bei Abwesenheit anderer Schwefelverbindungen deutlich zu geben). Freie Schwefelsäure verkohlt beim Eindampfen organische Substanzen, wie Papier, Zucker etc. leicht.

2) **Unterschweflige Säure.** Die Salze derselben werden durch Chlorbaryum, essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Silberoxyd gefällt; unterschwefligsaurer Baryt ist in viel heissem Wasser löslich, das Blei- und Silbersalz sind in unterschwefligsaurem Natron leicht löslich. Charakteristisch für die Säure ist, dass sie nicht im freien Zustande bestehen kann; setzt man zur Lösung ihrer

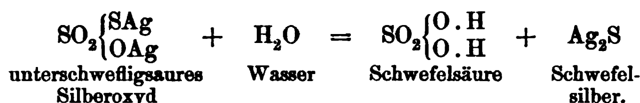
Salze eine andre Säure, z. B. Salzsäure oder Schwefelsäure, so zerfällt sie nach folgender Gleichung:



$$SO_2\begin{cases}SH\\OH\end{cases} = SO_2 + S + H_2O$$

unterschweflige Säure — schweflige Säure — Schwefel — Wasser.

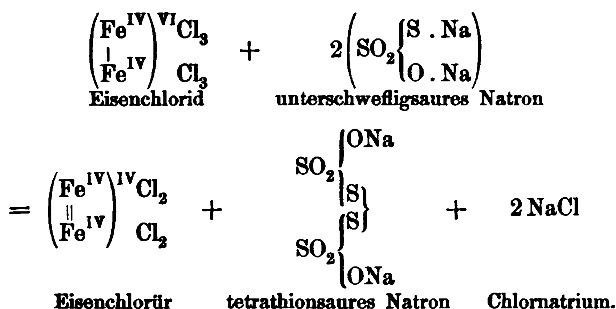
Die unterschwefligsauren Salze der schweren Metalle, namentlich das Silbersalz, zerfallen beim Erwärmen oder längeren Stehen unter der Flüssigkeit leicht in Schwefelsäure und Schwefelmetall:



$$SO_2\begin{cases}SAg\\OAg\end{cases} + H_2O = SO_2\begin{cases}O.H\\O.H\end{cases} + Ag_2S$$

unterschwefligsaures Silberoxyd — Wasser — Schwefelsäure — Schwefelsilber.

Mit Eisenchlorid erzeugen die unterschwefligsauren Salze in wässriger Lösung eine violettrothe Färbung, welche nach und nach verschwindet, indem Tetrathionsäure entsteht:



$$\begin{pmatrix}Fe^{IV}\\ | \\ Fe^{IV}\end{pmatrix}\begin{matrix}^{VI}Cl_3\\ \\ Cl_3\end{matrix} + 2\left(SO_2\begin{cases}S.Na\\O.Na\end{cases}\right)$$

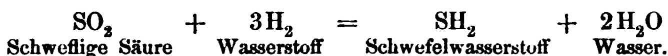
Eisenchlorid — unterschwefligsaures Natron

$$= \begin{pmatrix}Fe^{IV}\\ \| \\ Fe^{IV}\end{pmatrix}\begin{matrix}^{IV}Cl_2\\ \\ Cl_2\end{matrix} + \begin{matrix}SO_2\begin{cases}ONa\\S\end{cases}\\ SO_2\begin{cases}S\\ONa\end{cases}\end{matrix} + 2NaCl$$

Eisenchlorür — tetrathionsaures Natron — Chlornatrium.

Besonders schnell verschwindet die rothe Färbung nach Zusatz einer Spur Kupfervitriol. Jodstärke wird durch unterschwefligsaure Salze sofort entfärbt, Chromsäure in saurer Lösung reducirt.

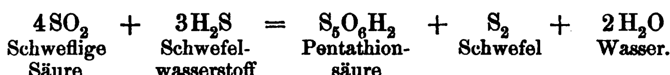
3) **Schweflige Säure.** Dieselbe besitzt einen eigenthümlichen stechenden, erstickenden Geruch (nach brennendem Schwefel), ist gasförmig, in Wasser etwas löslich. Sie entwickelt sich unter Aufbrausen (ohne Schwefelabscheidung), wenn man ihre trocknen Salze mit concentrirter Salzsäure übergiesst. Sie entfärbt Jodstärke, reducirt Chromsäure, Uebermangansäure, und auch Quecksilberchlorid zu Chlorür. Mit Zink und Salzsäure zusammengebracht entwickelt sie Schwefelwasserstoff:



$$SO_2 + 3H_2 = SH_2 + 2H_2O$$

Schweflige Säure — Wasserstoff — Schwefelwasserstoff — Wasser.

Mit Schwefelwasserstoff zersetzt sie sich in saurer Lösung unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Pentathionsäure:

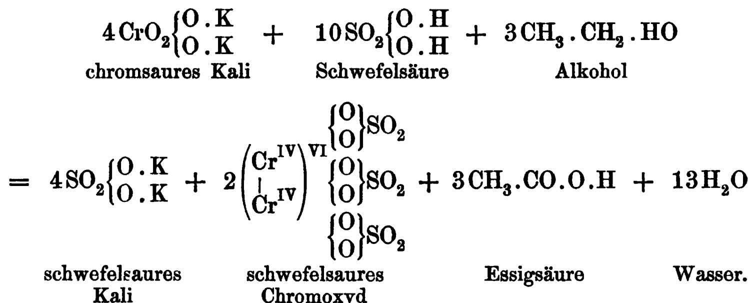


$$4SO_2 + 3H_2S = S_5O_6H_2 + S_2 + 2H_2O$$

Schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Pentathionsäure, Schwefel, Wasser.

Setzt man eine mit Essigsäure eben angesäuerte Lösung eines schwefligsauren Alkalis zu relativ viel Zinksulfatlösung, welche sehr wenig Nitroprussidnatrium enthält, so entsteht eine rothe Färbung, bei sehr geringen Mengen schwefliger Säure erst auf Zusatz von etwas Ferrocyankalium; bei etwas grösseren Mengen erzeugt letzteres einen purpurrothen Niederschlag (Unterschied von unterschwefliger Säure).

4) **Chromsäure.** Ihre Salze und Lösungen sind sämmtlich gelb oder roth gefärbt; charakteristisch ist ferner noch die leichte Reducirbarkeit der Säure zu Chromoxyd, wobei die Farbe der Flüssigkeit grün wird. Leitet man Schwefelwasserstoff durch eine angesäuerte Chromsäurelösung, so wird dieselbe erst bräunlich, dann grün und gleichzeitig trübt sie sich durch ausgeschiedenen Schwefel (s. oben); kocht man ein chromsaures Salz mit concentrirter Salzsäure, so entweicht Chlor und es entsteht Chromoxyd (s. unten bei Chlorwasserstoff); kocht man endlich organische Substanzen mit chromsaurem Salz und verdünnter Schwefelsäure, so wird die Chromsäure ebenfalls reducirt, z. B. durch Alkohol:



$$4CrO_2\begin{cases}O.K\\O.K\end{cases} + 10SO_2\begin{cases}O.H\\O.H\end{cases} + 3CH_3.CH_2.HO$$

chromsaures Kali, Schwefelsäure, Alkohol

$$= 4SO_2\begin{cases}O.K\\O.K\end{cases} + 2\left(\begin{matrix}Cr^{IV}\\|\\Cr^{IV}\end{matrix}\right)^{VI}\begin{matrix}\begin{Bmatrix}O\\O\end{Bmatrix}SO_2\\\begin{Bmatrix}O\\O\end{Bmatrix}SO_2\\\begin{Bmatrix}O\\O\end{Bmatrix}SO_2\end{matrix} + 3CH_3.CO.O.H + 13H_2O$$

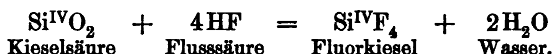
schwefelsaures Kali, schwefelsaures Chromoxyd, Essigsäure, Wasser.

Setzt man zu einer verdünnten salzsauren Lösung von Wasserstoffhyperoxyd (Baryumhyperoxyd) etwas Aether und dann verdünnte Chromsäurelösung, so färbt sich die Flüssigkeit blau, und beim gelinden Schütteln geht die blaue Substanz in den Aether über. Nach einiger Zeit, in concentrirteren Lösungen sehr schnell, tritt Zersetzung unter Sauerstoffentwicklung und Reduction der Chromsäure ein.

5) **Kohlensäure.** Die Salze derselben sind dadurch charakterisirt, dass sie beim Uebergiessen mit verdünnten Mineralsäuren sofort lebhaft Gas (Kohlensäure) entwickeln; das Gas selbst ist geruchlos, farblos, weder brennbar noch im Stande, das Brennen anderer Körper zu unterhalten, röthet angefeuchtetes blaues Lack-

muspapier schwach und erzeugt in Kalk- oder Barytwasser weisse flockige Niederschläge von kohlensaurem Kalk oder Baryt.

6) **Kieselsäure.** Dieselbe ist hauptsächlich durch ihr Verhalten im freien Zustande, resp. bei der Abscheidung durch stärkere Säuren charakterisirt. Zersetzt man ein kieselsaures Salz mit wenig concentrirter Säure, so erhält man eine steife Gallerte (nur in seltenen Fällen scheidet sich die Kieselsäure als Pulver aus) von Kieselsäurehydrat, welche sich beim Kochen mit viel Wasser zum Theil löst. Nimmt man zur Zersetzung des kieselsauren Salzes (besonders der Lösung eines kieselsauren Alkalis) viel verdünnte Säure, so kann die in Freiheit gesetzte Kieselsäure ganz gelöst bleiben, und beim Eindampfen erstarrt bei einer gewissen Concentration die ganze Flüssigkeit zu einer Gallerte. Wird diese gallertartige Kieselsäure durch Erhitzen im Wasserbade bis zur Staubtrockenheit gebracht, so ist sie in Wasser und Säuren unlöslich geworden, aber sie löst sich noch leicht beim Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron. In Fluorwasserstoffsäure ist die Kieselsäure leicht löslich, die Lösung verflüchtigt sich ohne Rückstand, indem die Kieselsäure als Fluorkieselgas entweicht:

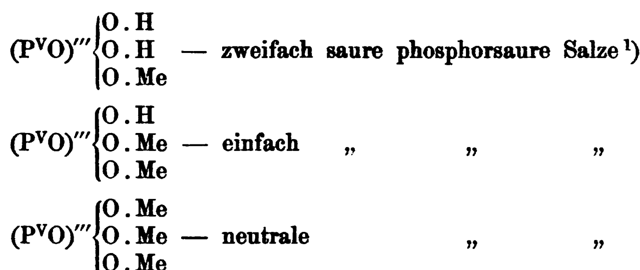


$$\underset{\text{Kieselsäure}}{Si^{IV}O_2} + \underset{\text{Flusssäure}}{4\,HF} = \underset{\text{Fluorkiesel}}{Si^{IV}F_4} + \underset{\text{Wasser.}}{2\,H_2O}$$

Viele der in der Natur vorkommenden kieselsauren Salze (Silicate) werden durch Erwärmen mit Salzsäure nicht zersetzt; diese müssen dann im feinstgepulverten Zustande in Platingefässen entweder mit einer Mischung von Flusssäure und verdünnter Schwefelsäure bis zur völligen Verflüchtigung des Fluorkiesels erwärmt, oder mit 4—6 Thln. kohlensauren Natrons (oder Kalis) bis zum ruhigen Fliessen geschmolzen werden; die erkaltete Schmelze wird durch Säuren leicht völlig zersetzt. Bringt man einen *Splitter* eines Silicates in die Phosphorsalzperle und schmilzt vor dem Löthrohre, so werden die vorhandenen Basen gelöst, die Kieselsäure aber schwimmt als durchscheinende Masse von der Form des angewandten Splitters in der klaren Perle herum *(Kieselskelett)*. Zu beachten ist ferner noch, dass aus den nicht zu verdünnten Lösungen der kieselsauren Alkalien die Kieselsäure durch Salmiak ausgefällt wird und dann der Thonerde ausserordentlich ähnlich ist. Unterlässt man im Gange der Analyse vorhandene Kieselsäure gleich zu Anfang durch Eindampfen mit Salzsäure unlöslich abzuscheiden (s. oben), so geht dieselbe dann später in den Thonerdeniederschlag ein, und kann sogar zu Verwechslungen mit dieser Veranlassung geben.

7) **Phosphorsäure.** Die Phosphorsäure zeigt einige Eigenthümlichkeiten, welche von ihrer Constitution abhängig sind. Dieselbe ist dreibasisch, d. h. sie enthält 3 Hydroxylgruppen, deren Wasserstoff leicht durch Metalle vertretbar ist, und je nachdem

1, 2 oder alle 3 Wasserstoffatome durch Metallatome vertreten sind, erhalten wir drei verschiedene Reihen von Salzen:

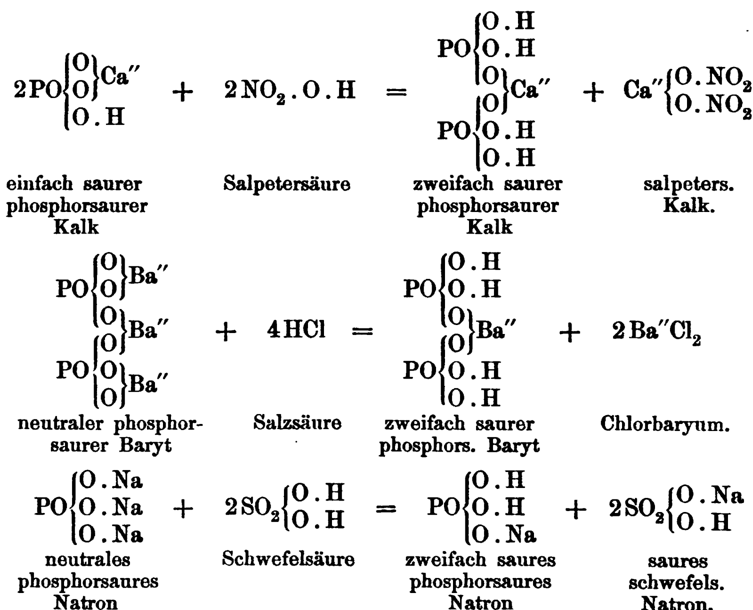


$$(P^{V}O)'''\begin{cases}O.H\\O.H\\O.Me\end{cases} \text{— zweifach saure phosphorsaure Salze}$$ [1]

$$(P^{V}O)'''\begin{cases}O.H\\O.Me\\O.Me\end{cases} \text{— einfach „ „ „}$$

$$(P^{V}O)'''\begin{cases}O.Me\\O.Me\\O.Me\end{cases} \text{— neutrale „ „}$$

Die der ersten Reihe angehörigen Salze sind sämmtlich in Wasser löslich, von denen der zweiten und dritten Reihe aber nur die mit alkalischer Basis. Behandelt man Salze der zweiten und dritten Reihe mit Säuren, so lösen sie sich in den meisten Fällen auf, indem ein Salz der ersten Reihe gebildet wird, z. B.:



$$2PO\begin{cases}\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Ca''\\O.H\end{cases} + 2NO_2.O.H = \begin{matrix}PO\begin{cases}O.H\\O.H\\O\end{cases}\\ \left.\right\}Ca''\\ PO\begin{cases}O\\O.H\\O.H\end{cases}\end{matrix} + Ca''\begin{cases}O.NO_2\\O.NO_2\end{cases}$$

einfach saurer phosphorsaurer Kalk — Salpetersäure — zweifach saurer phosphorsaurer Kalk — salpeters. Kalk.

$$\begin{matrix}PO\begin{cases}\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Ba''\\O\end{cases}\\ \left.\right\}Ba''\\ PO\begin{cases}O\\\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Ba''\end{cases}\end{matrix} + 4HCl = \begin{matrix}PO\begin{cases}O.H\\O.H\\O\end{cases}\\ \left.\right\}Ba''\\ PO\begin{cases}O\\O.H\\O.H\end{cases}\end{matrix} + 2Ba''Cl_2$$

neutraler phosphorsaurer Baryt — Salzsäure — zweifach saurer phosphors. Baryt — Chlorbaryum.

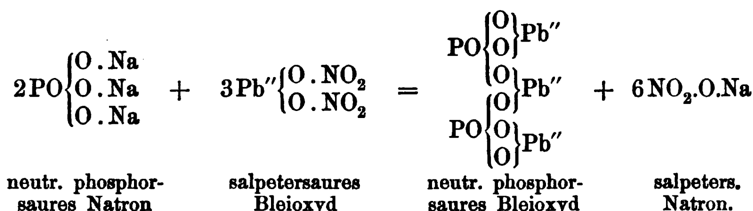
$$PO\begin{cases}O.Na\\O.Na\\O.Na\end{cases} + 2SO_2\begin{cases}O.H\\O.H\end{cases} = PO\begin{cases}O.H\\O.H\\O.Na\end{cases} + 2SO_2\begin{cases}O.Na\\O.H\end{cases}$$

neutrales phosphorsaures Natron — Schwefelsäure — zweifach saures phosphorsaures Natron — saures schwefels. Natron.

Da alle Salze der ersten Reihe löslich sind, so kann man keines derselben als Niederschlag durch doppelte Zersetzung erhalten; wohl aber geht dies bei den anderen beiden Reihen. Die

[1] Die gewöhnliche aber falsche Benennung ist: saure, neutrale und basisch phosphorsaure Salze.

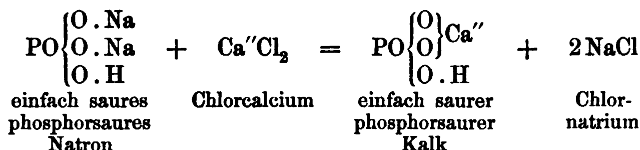
Alkalisalze der dritten Reihe fällen einfach wieder Salze derselben Reihe aus neutralen Lösungen, z. B.:



$$2PO\begin{cases}O.Na\\O.Na\\O.Na\end{cases} + 3Pb''\begin{cases}O.NO_2\\O.NO_2\end{cases} = \begin{matrix}PO\begin{cases}O\\O\end{cases}Pb''\\ \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\}Pb''\\ PO\begin{cases}O\\O\end{cases}Pb''\end{matrix} + 6NO_2.O.Na$$

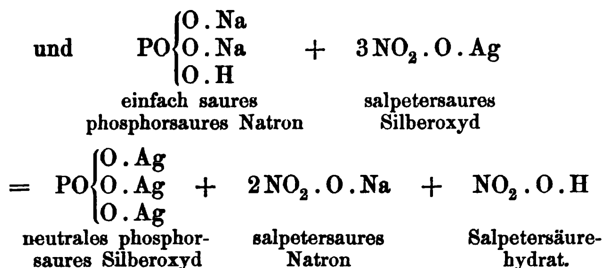
neutr. phosphorsaures Natron — salpetersaures Bleioxyd — neutr. phosphorsaures Bleioxyd — salpeters. Natron.

Anders dagegen verhalten sich die Alkalisalze der zweiten Reihe, diese schlagen nämlich bald einfach saures, bald neutrales Salz nieder; letzterer Fall tritt namentlich bei den Oxyden der schweren Metalle ein. Die Reactionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:



$$PO\begin{cases}O.Na\\O.Na\\O.H\end{cases} + Ca''Cl_2 = PO\begin{cases}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\}Ca''\\O.H\end{cases} + 2NaCl$$

einfach saures phosphorsaures Natron — Chlorcalcium — einfach saurer phosphorsaurer Kalk — Chlornatrium



$$\text{und} \quad PO\begin{cases}O.Na\\O.Na\\O.H\end{cases} + 3NO_2.O.Ag$$

einfach saures phosphorsaures Natron — salpetersaures Silberoxyd

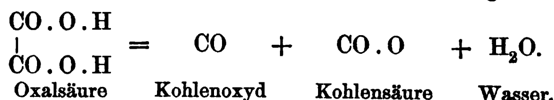
$$= PO\begin{cases}O.Ag\\O.Ag\\O.Ag\end{cases} + 2NO_2.O.Na + NO_2.O.H$$

neutrales phosphorsaures Silberoxyd — salpetersaures Natron — Salpetersäurehydrat.

Die Bildung des neutralen phosphorsauren Salzes beruht demnach darauf, dass nicht nur an Stelle der beiden Natriumatome des phosphorsauren Natrons, sondern auch an Stelle des Wasserstoffatoms Silberatome getreten sind; es ist dieser Umstand ein schlagender Beweis dafür, dass dieses Wasserstoffatom dieselbe chemische Function ausübt, wie die beiden Natriumatome, dass es also basischer Natur ist, und ferner ersieht man hieraus, dass die sog. Säurehydrate, wie Salpetersäurehydrat in obiger Gleichung, im Grunde genommen ebenfalls Salze sind, in denen der Wasserstoff dieselbe Function ausübt, wie die Metalle in den Metallsalzen. Dasselbe was soeben für die Phosphorsäure nachgewiesen und erläutert wurde, gilt natürlich auch für die ein- und zweibasischen Säuren, welche eine, resp. zwei Hydroxylgruppen enthalten, deren Wasserstoff leicht durch Metallatome vertretbar ist. Mit ammo-

niakalischer Magnesialösung entsteht bei Anwendung von einfachsaurem phosphorsaurem Natron ein weisser krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammonmagnesia (s. oben); Arsensäure erzeugt einen ganz ähnlichen Niederschlag von arsensaurer Ammonmagnesia, aus dessen saurer Lösung aber durch Schwefelwasserstoff Schwefelarsen ausgefällt wird. Mit Eisenchlorid entsteht ein gelblich-weisser Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd; derselbe ist leicht löslich in Salzsäure, etwas löslich in einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd, aber unlöslich in Essigsäure. Setzt man zu einer sauren (am besten salpetersauren) Lösung eines phosphorsauren Salzes eine salpetersaure Lösung von molybdänsaurem Ammon in ziemlichem Ueberschuss, so bildet sich, namentlich schnell bei ganz gelindem Erwärmen, ein hellgelber, pulveriger Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon ($P_2O_5 . 20\,MoO_3 . 3\,Am_2O + 3\,H_2O$), während die darüber stehende Flüssigkeit *farblos* ist. Dieses Salz ist in Wasser, verdünnten Säuren, namentlich Phosphorsäure, etwas löslich, in Alkalien leicht löslich, aber völlig unlöslich in sauren Flüssigkeiten, welche Molybdänsäure und Ammoniak enthalten, sowie in concentrirten Lösungen von salpetersaurem Ammon. Da der Niederschlag nur ca. $3^0/_0$ Phosphorsäure enthält, so ist diese Reaction äusserst empfindlich. Chlorbaryum und essigsaures Bleioxyd werden durch phosphorsaure Salze weiss, salpetersaures Silberoxyd gelb gefällt. Befeuchtet man ein trocknes phosphorsaures Salz mit etwas conc. Schwefelsäure und bringt es mit Platindraht in die Spitze der Oxydationsflamme, so wird diese für kurze Zeit gelbgrün gefärbt.

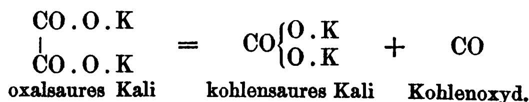
8) **Oxalsäure.** Für diese Säure sind namentlich folgende Reactionen von Wichtigkeit, resp. charakteristisch. Erhitzt man Oxalsäure (oder ein Salz derselben) im trocknen Zustande mit concentrirter Schwefelsäure, so tritt bald eine Gasentwicklung (*ohne* Schwärzung der Flüssigkeit) ein; leitet man das Gas in Kalkwasser, so entsteht ein weisser flockiger Niederschlag (kohlensaurer Kalk); fängt man es über Natronlauge auf, so wird ebenfalls die Kohlensäure absorbirt, und es bleibt ein beim Anzünden mit blauer Flamme brennendes Gas zurück: Kohlenoxyd. Die Zersetzung der Oxalsäure erfolgt demnach nach folgender Gleichung:



$$\begin{matrix} CO.O.H \\ | \\ CO.O.H \end{matrix} = CO + CO.O + H_2O.$$

Oxalsäure — Kohlenoxyd — Kohlensäure — Wasser.

In ähnlicher Weise zersetzen sich die oxalsauren Salze beim Erhitzen:



$$\begin{matrix} CO.O.K \\ | \\ CO.O.K \end{matrix} = CO\begin{cases} O.K \\ O.K \end{cases} + CO$$

oxalsaures Kali — kohlensaures Kali — Kohlenoxyd.

$$\begin{matrix} CO.O \\ | \\ CO.O \end{matrix}\Big\} Mg'' = MgO + CO.O + CO$$

oxalsaure Magnesia — Magnesia — Kohlensäure — Kohlenoxyd.

Bei den Salzen gewisser schwerer Metalle findet aber Reduction statt:

$$\begin{matrix} CO.O \\ CO.O \end{matrix}\Big\} Fe'' = Fe + 2CO.O$$

oxalsaures Eisenoxydul — Eisen — Kohlensäure.

Durch Oxydation geht die Oxalsäure in Kohlensäure über, z. B. wenn man sie mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein zum Sieden erhitzt:

$$\begin{matrix} CO.O.H \\ | \\ CO.O.H \end{matrix} + SO_2\Big\{\begin{matrix} O.H \\ O.H \end{matrix} + Mn^{IV}O_2$$

Oxalsäure — Schwefelsäure — Mangansuperoxyd

$$= 2CO.O + SO_2\Big\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\Big\} Mn'' + 2H_2O$$

Kohlensäure — schwefelsaures Manganoxydul — Wasser.

Die Lösungen von Oxalsäure und oxalsauren Alkalien werden durch Chlorcalcium gefällt; es entsteht ein Niederschlag von oxalsaurem Kalk, der in Essigsäure und Oxalsäure so gut wie unlöslich, in Salz- oder Salpetersäure aber leicht löslich ist. Er wird daher aus dieser letzteren Lösung durch Zusatz von essigsaurem Natron wieder ausgefällt, da an Stelle der freien Salpetersäure freie Essigsäure tritt, welche nicht lösend wirkt. Chlorbaryum, essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Silberoxyd geben mit oxalsauren Alkalien weisse, pulvrige, in Säuren lösliche Niederschläge.

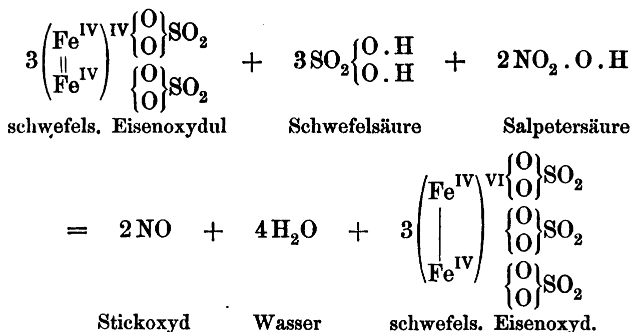
9) **Borsäure.** Von den Salzen dieser Säure sind nur die mit alkalischer Basis in Wasser löslich; versetzt man eine concentrirte Lösung derselben mit starker Salzsäure, so scheidet sich die Borsäure krystallinisch aus. Der Niederschlag ist in heissem Wasser löslich und krystallisirt beim Erkalten wieder aus; die saure Mutterlauge färbt Curcumapapier besonders beim Trocknen schön rothbraun, welche Farbe durch Alkali in schwärzliches Blau oder Grün übergeht und durch Säuren wieder hergestellt wird. Setzt man zu einer concentrirten Lösung eines borsauren Alkalis salpetersaures Silberoxyd, so erhält man einen weissen Niederschlag von borsaurem Silberoxyd; eine verdünnte Lösung des borsauren Alkalis erzeugt jedoch einen braunen Niederschlag von Silberoxyd, indem das Wasser der Borsäure gegenüber als Base wirkt.

Verreibt man einige Körnchen eines borsauren Salzes mit ein paar Tropfen concentrirter Schwefelsäure, setzt Alkohol zu, rührt

um und zündet an, so brennt der Alkohol — infolge eines Gehaltes an Borsäureäther — mit schön grüngesäumter Flamme. (Kupfer, sowie Salzsäure dürfen nicht vorhanden sein.)

b) Die neutralen Salze derselben werden nicht durch Chlorbaryum gefällt.

10) **Salpetersäure.** Alle Salze derselben, mit alleiniger Ausnahme einiger basischer, sind in Wasser löslich. Das Verhalten der Salpetersäure gegen Metalle ist schon oben ausführlich besprochen worden; um sie daran zu erkennen, setzt man zu der Lösung ein gleiches Volum concentrirter Schwefelsäure und bringt ein Stückchen blankes Kupfer in die Flüssigkeit, worauf eine Entwickelung von Stickoxydgas eintritt. Die empfindlichste und zugleich charakteristischste Reaction auf Salpetersäure ist die braune Färbung, welche sie mit Eisenoxydulsalzen erzeugt. Setzt man zu einer solchen (angesäuerten) Lösung Salpetersäure und erwärmt, so färbt sich zunächst die Flüssigkeit dunkelbraun bis schwarz, plötzlich tritt jedoch eine stürmische Gasentwicklung (von Stickoxyd) ein, und die Flüssigkeit wird hell rothgelb und durchsichtig, sie enthält nur Eisenoxyd in Lösung. Bei der Oxydation findet folgende Reaction statt:

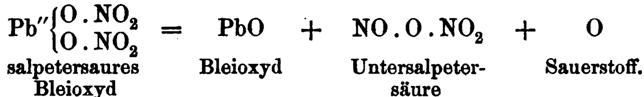


Vor Eintritt der Reaction sind die auf der linken Seite der Gleichung aufgeführten Substanzen vorhanden, nach Vollendung derselben aber die auf der rechten Seite genannten; *während* der Reaction aber müssen alle, auf beiden Seiten aufgeführte Körper neben einander vorhanden sein, und unter diesen Umständen verbindet sich das bereits gebildete Stickoxyd mit dem noch nicht oxydirten Eisenoxydulsalz zu einer im Wasser mit tief dunkelbrauner Farbe löslichen Verbindung; wird dann später auch das in dieser neugebildeten Verbindung enthaltene Eisenoxydul oxydirt, so muss das jetzt frei gewordene Stickoxyd entweichen, die Flüssigkeit schäumt plötzlich auf. Um vermittelst dieser Reaction

Salpetersäure aufzusuchen, verfährt man am zweckmässigsten so, dass man die betreffende Lösung mit dem gleichen Volum concentrirter reiner Schwefelsäure vermischt und alsdann eine Lösung von Eisenvitriol vorsichtig auf diese heisse Flüssigkeit schichtet. Bei Anwesenheit von Salpetersäure bildet sich sofort oder nach einiger Zeit ein brauner Ring an der Stelle, wo sich die beiden Flüssigkeiten berühren. Beim Erhitzen zersetzen sich alle salpetersauren Salze; die der Alkalien entwickeln zunächst Sauerstoff und es hinterbleibt salpetrigsaures Salz:

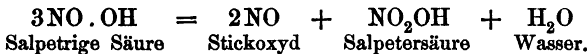


später wird dieses auch noch zersetzt (zum Theil); die übrigen Salze hinterlassen Oxyde, resp. Superoxyde (Mangan), und es entweichen Sauerstoff und salpetrige oder Untersalpetersäure, z. B.:



Auf glühende Kohlen geworfen verursachen die salpetersauren Salze lebhafte Verpuffung.

11) **Salpetrige Säure.** Die Salze derselben entwickeln beim Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure salpetrige Säure und Stickoxydgas als rothbraunes, bez. an der Luft sich so färbendes Gasgemenge, da diese Säure sich in wässriger Lösung wenigstens zum Theil nach folgender Gleichung zersetzt:

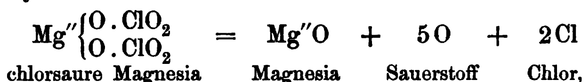


Gegen Eisenvitriol verhält sie sich wie Salpetersäure; von dieser unterscheidet sie sich namentlich dadurch, dass sie selbst in verdünntester saurer Lösung aus Jodkalium das Jod freimacht (s. unten bei Jodwasserstoff). Diese Reaction ist indessen nur beweisend, wenn andere Oxydationsmittel wie Eisenoxyd, Jodsäure etc. nicht zugegen sind. Mit Schwefelwasserstoff zersetzt sich freie salpetrige Säure unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von salpetersaurem Ammon. Mit Metaphenylendiamin giebt salpetrige Säure in schwefelsaurer Lösung eine gelbe Färbung (äusserst empfindlich). Salpetrigsaures Silberoxyd ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt in schönen Nadeln.

12) **Chlorsäure.** Die Salze derselben sind ebenfalls sämmtlich in Wasser löslich. Beim Erhitzen entwickeln die meisten allen Sauerstoff unter Hinterlassung von Chlormetall:



andere entwickeln Sauerstoff und Chlor unter Hinterlassung von Metalloxyd:



$$Mg''\begin{cases} O.ClO_2 \\ O.ClO_2 \end{cases} = Mg''O + 5O + 2Cl$$

chlorsaure Magnesia — Magnesia — Sauerstoff — Chlor,

noch andere zersetzen sich nach beiden Gleichungen. Die Alkalisalze zerfallen zunächst in Chlormetall, überchlorsaures Salz und Sauerstoff:

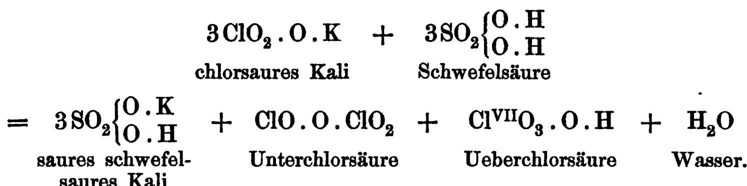


$$2Cl^{V}O_2.O.K = Cl^{VII}O_3.O.K + KCl + O_2$$

chlorsaures Kali — überchlorsaures Kali — Chlorkalium — Sauerstoff,

aber dieses überchlorsaure Salz zerfällt selbst später in Chlormetall und Sauerstoff.

Gegen concentrirte Schwefelsäure zeigt die Chlorsäure (und ihre Salze) ein höchst eigenthümliches Verhalten; es entwickelt sich nämlich ein gelbgrünes höchst explosives Gas: Unterchlorsäure, welches sich in der Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe löst:



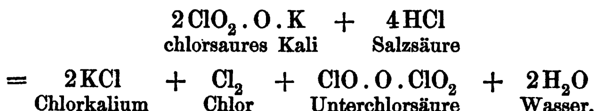
$$3ClO_2.O.K + 3SO_2\begin{cases} O.H \\ O.H \end{cases}$$

chlorsaures Kali — Schwefelsäure

$$= 3SO_2\begin{cases} O.K \\ O.H \end{cases} + ClO.O.ClO_2 + Cl^{VII}O_3.O.H + H_2O$$

saures schwefelsaures Kali — Unterchlorsäure — Ueberchlorsäure — Wasser.

Mit Salzsäure zersetzt sich die Chlorsäure (und ihre Salze) nach folgender Gleichung:



$$2ClO_2.O.K + 4HCl$$

chlorsaures Kali — Salzsäure

$$= 2KCl + Cl_2 + ClO.O.ClO_2 + 2H_2O$$

Chlorkalium — Chlor — Unterchlorsäure — Wasser.

Auf glühende Kohlen geworfen bewirken die chlorsauren Salze heftige Verpuffung. Reibt man chlorsaure Salze mit brennbaren Substanzen (z. B. Schwefel) in einem Mörser zusammen, so treten heftige Explosionen ein; ebenso beim Erhitzen oder Zusammenreiben mit organischen Substanzen, oder beim Befeuchten solcher Gemenge mit concentrirter Schwefelsäure. Selbst beim Uebergiessen von chlorsaurem Kali mit concentrirter Schwefelsäure treten wegen der dabei stattfindenden Erhitzung leicht Explosionen (der entstehenden Unterchlorsäure) ein, wesshalb man bei Anstellung der oben angegebenen Reaction das zu untersuchende feste Salz stets in kleinen Mengen in die concentrirte Schwefelsäure eintragen soll, und nicht umgekehrt.

Die Salze der niederen Säuren des Chlors, namentlich der im Chlorkalk und Chlornatron enthaltenen **unterchlorigen Säure** zer-

fallen beim Erhitzen ihrer Lösungen leicht in Chlormetalle und chlorsaure Salze, z. B.:



$$3\,NaOCl = NaO\,.\,ClO_2 + 2\,NaCl$$

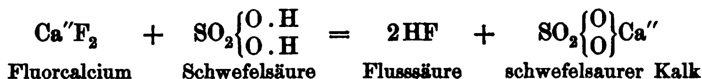
unterchlorigsaures Natron — chlorsaures Natron — Chlornatrium.

Aus Blei- und Manganoxydullösungen fällt unterchlorigsaures Alkali Blei- und Manganhyperoxyd; Lackmus- und Indigotinctur werden durch die Salze gebleicht, besonders schnell auf Zusatz von etwas Säure.

B) Sauerstofffreie Säuren.

a) Die neutralen Salze derselben werden durch Chlorbaryum gefällt.

13) **Flusssäure (Fluorwasserstoff).** Dieselbe entsteht bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Fluormetalle:



$$Ca''F_2 + SO_2\left\{\begin{matrix}O\,.\,H\\O\,.\,H\end{matrix}\right. = 2\,HF + SO_2\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Ca''$$

Fluorcalcium — Schwefelsäure — Flusssäure — schwefelsaurer Kalk

und ist hauptsächlich charakterisirt durch ihr Verhalten gegen Kieselsäure und kieselsaure Salze. Sowohl als Dampf, wie auch als wässrige Säure (namentlich bei Gegenwart von Schwefelsäure) setzt sie sich mit der Kieselsäure um nach folgender Gleichung:



$$Si^{IV}O_2 + 4\,HF = Si^{IV}F_4 + 2\,H_2O$$

Kieselsäure — Flusssäure — Fluorkiesel — Wasser.

Wurde die Flusssäure dampfförmig angewendet, so entweicht der gebildete Fluorkiesel sofort mit der überschüssigen Flusssäure; war sie gelöst, so bildet sich folgende Verbindung:



$$SiF_4 + 2\,HF = 2\,HF\,.\,SiF_4$$

Fluorkiesel — Flusssäure — Kieselflusssäure,

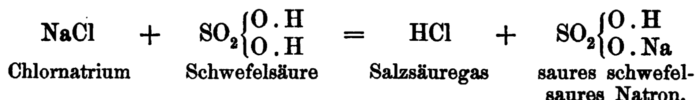
welche im Wasser gelöst bleibt, und beim Verdampfen dieser Lösung in ihre beiden Componenten zerfällt und sich verflüchtigt. Um mittelst dieser Reaction Flusssäure nachzuweisen, verfährt man am besten in der Weise, dass man die feingepulverte Substanz in einem Platintiegel mit etwas concentrirter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei anrührt, den Tiegel mit einem Uhrglase, dessen convexe Seite mit Wachs überzogen und dann mit einigen Schriftzügen versehen worden ist, überdeckt und hierauf *ganz gelinde* erwärmt. Nach einiger Zeit nimmt man das Uhrglas ab und entfernt den Wachsüberzug, worauf man, falls Flusssäure in der Substanz enthalten war, die Schriftzüge eingeätzt findet. Enthält die Substanz ausser Flusssäure auch Kieselsäure, so entweicht bei diesem Versuche auch oder nur Fluorkieselgas; man erkennt dasselbe leicht, wenn man auf den Wachsüberzug (der hier intact

sein muss) einen Tropfen Wasser bringt und nun den Tiegel mit dem Glase bedeckt — entwickelt sich Fluorkiesel, so findet sich der Wassertropfen mit einer zarten Haut von Kieselsäurehydrat überzogen. Man beachte übrigens, dass Flusssäuredämpfe ganz ausserordentlich ätzend wirken. — Fluorblei ist in Wasser wenig, Fluorsilber leicht löslich.

Kieselflusssäure: $2HF . SiF_4$ wird durch Baryt- und Kalisalze gefällt (s. oben), nicht durch Blei- oder Silbersalze. Die trocknen Kieselfluormetalle lassen beim Erhitzen zum schwachen Glühen Fluorkieselgas entweichen, und geben mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt Fluorkiesel und Fluorwasserstoff aus.

b) Die neutralen Salze derselben werden durch Chlorbaryum nicht gefällt.

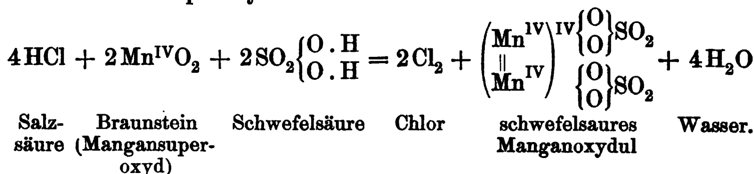
14) **Chlorwasserstoff, Salzsäure.** Ueber ihr Verhalten gegen Blei- und Silbersalze s. diese. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen entwickeln die Chlormetalle Chlorwasserstoffgas, welches an der Luft stark raucht, in Wasser sehr leicht, in concentrirter Schwefelsäure aber nicht löslich ist:



$$NaCl + SO_2\begin{cases}O.H\\O.H\end{cases} = HCl + SO_2\begin{cases}O.H\\O.Na\end{cases}$$

Chlornatrium — Schwefelsäure — Salzsäuregas — saures schwefelsaures Natron.

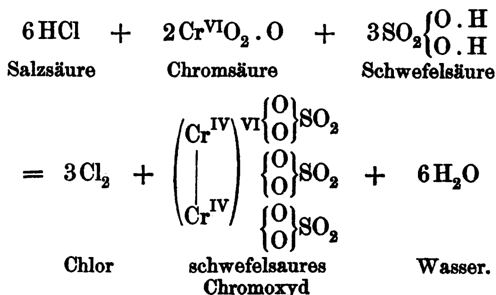
Salzsäure (wässrige) oder eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung eines Chlormetalls entwickelt beim Kochen mit Mangan- und anderen Superoxyden Chlor:



$$4HCl + 2Mn^{IV}O_2 + 2SO_2\begin{cases}O.H\\O.H\end{cases} = 2Cl_2 + \begin{pmatrix}Mn^{IV}\\ \| \\ Mn^{IV}\end{pmatrix}^{IV}\begin{matrix}\begin{Bmatrix}O\\O\end{Bmatrix}SO_2\\ \begin{Bmatrix}O\\O\end{Bmatrix}SO_2\end{matrix} + 4H_2O$$

Salzsäure — Braunstein (Mangansuperoxyd) — Schwefelsäure — Chlor — schwefelsaures Manganoxydul — Wasser.

Ebenso beim Kochen mit Chromsäure:



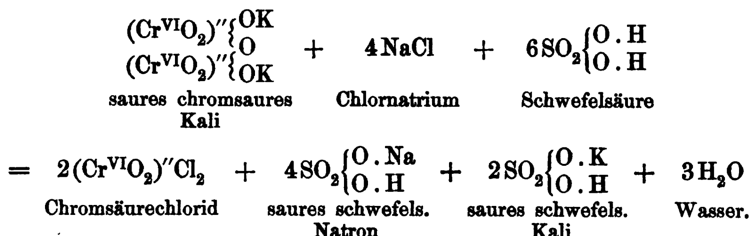
$$6HCl + 2Cr^{VI}O_2 . O + 3SO_2\begin{cases}O.H\\O.H\end{cases}$$

Salzsäure — Chromsäure — Schwefelsäure

$$= 3Cl_2 + \begin{pmatrix}Cr^{IV}\\ | \\ Cr^{IV}\end{pmatrix}^{VI}\begin{matrix}\begin{Bmatrix}O\\O\end{Bmatrix}SO_2\\ \begin{Bmatrix}O\\O\end{Bmatrix}SO_2\\ \begin{Bmatrix}O\\O\end{Bmatrix}SO_2\end{matrix} + 6H_2O$$

Chlor — schwefelsaures Chromoxyd — Wasser.

Schmilzt man dagegen Chlornatrium mit doppelt chromsaurem Kali zusammen und übergiesst die Schmelze mit concentrirter Schwefelsäure, so erhält man eine sehr flüchtige dunkelrothe Flüssigkeit, das Chromsäurechlorid:



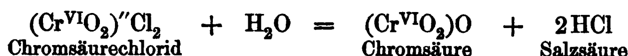
$$\begin{matrix}(Cr^{VI}O_2)''\begin{cases}OK\\O\end{cases}\\(Cr^{VI}O_2)''\left\{OK\right.\end{matrix} + 4NaCl + 6SO_2\begin{cases}O.H\\O.H\end{cases}$$

saures chromsaures Kali — Chlornatrium — Schwefelsäure

$$= 2(Cr^{VI}O_2)''Cl_2 + 4SO_2\begin{cases}O.Na\\O.H\end{cases} + 2SO_2\begin{cases}O.K\\O.H\end{cases} + 3H_2O$$

Chromsäurechlorid — saures schwefels. Natron — saures schwefels. Kali — Wasser.

Mit Wasser giebt dieses Chromsäurechlorid eine gelbe Lösung unter Bildung von Chromsäure und Salzsäure:



$$(Cr^{VI}O_2)''Cl_2 + H_2O = (Cr^{VI}O_2)O + 2HCl$$

Chromsäurechlorid — Chromsäure — Salzsäure

und diese gelbe Lösung bleibt auch nach Zusatz von Ammoniak gelb (Unterschied von Brom).

Freies Chlor ist ein gelbgrünes, in Wasser ziemlich lösliches Gas von erstickendem, die Athmungswerkzeuge aufs Heftigste angreifendem Geruche. Charakteristisch ist seine Wirkung auf Pflanzenfarben, welche es bleicht (zerstört); hält man in ein chlorhaltiges Gas ein Stückchen angefeuchtetes blaues Lackmuspapier, so wird dasselbe in der Regel zuerst geröthet, dann aber völlig gebleicht.

15) **Bromwasserstoff.** Die Brommetalle zeigen in ihrem chemischen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit den Chlormetallen, so namentlich gegen Braunstein, überhaupt Hyperoxyde, Chromsäure und Schwefelsäure. Schmilzt man chromsaures Kali mit einem Brommetall zusammen und übergiesst das erhaltene Gemenge mit concentrirter Schwefelsäure, so resultirt wohl auch ein braunrother Dampf, der sich zu einer dunkelrothen Flüssigkeit verdichtet, auch von Wasser mit gelber Farbe aufgenommen wird, aber dieser Dampf ist reines Brom, und die wässrige Lösung desselben wird durch Ammoniak entfärbt:

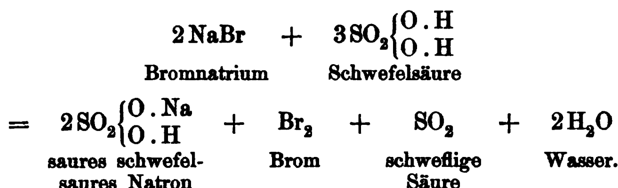


$$8H_3N + 3Br_2 = 6NH_4.Br + N_2$$

Ammoniak — Brom — Bromammonium — Stickstoff.

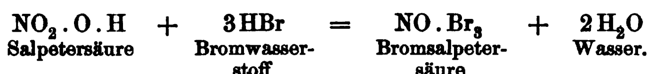
Diese Reaction ist sehr gut geeignet, um kleine Mengen Chlor neben Brom nachzuweisen; der Process verläuft in derselben Weise, wie für die Einwirkung von wässriger Salzsäure auf Chromsäure angegeben wurde. Uebergiesst man ein Brommetall mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich an feuchter Luft

stark rauchendes Bromwasserstoffgas, gleichzeitig wird aber auch eine gewisse Menge Brom frei nach folgender Gleichung:



$$2\,NaBr + 3\,SO_2\begin{cases}O.H\\O.H\end{cases} = 2\,SO_2\begin{cases}O.Na\\O.H\end{cases} + Br_2 + SO_2 + 2\,H_2O$$

Durch freies Chlor wird Brom aus seinen Verbindungen mit Wasserstoff oder Metallen ausgeschieden, s. oben. Concentrirte Salpetersäure entwickelt rothbraune Dämpfe, welche wahrscheinlich Gemenge von bromsalpetriger Säure, Bromuntersalpetersäure und Bromsalpetersäure sind, z. B.:



$$NO_2.O.H + 3\,HBr = NO.Br_3 + 2\,H_2O$$

Gelöste Brommetalle geben mit essigsaurem Bleioxyd einen schwerlöslichen weissen Niederschlag von Bromblei ($PbBr_2$), mit Silbersalzen einen gelblich weissen, käsigen, in Salpetersäure nicht, in concentrirtem Ammoniak schwer löslichen Niederschlag von Bromsilber (AgBr).

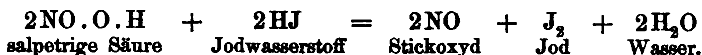
Freies Brom ist eine schwere, schwarzrothe, bei 63° siedende Flüssigkeit, riecht sehr unangenehm, dem Chlor ähnlich, und vermag wie dieses Pflanzenfarben zu bleichen. Schüttelt man eine durch freies Brom gelb gefärbte Flüssigkeit mit etwas Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, so färbt sich dieses je nach der Menge des vorhandenen Broms gelb oder rothgelb. Feuchtes Stärkemehl wird durch Brom (oft erst nach längerem Stehen) in gelbe Bromstärke verwandelt.

16) **Jodwasserstoff.** Auch die Jodmetalle zeigen im Allgemeinen grosse Aehnlichkeit mit den Chlormetallen; gegen Superoxyde, Chromsäure verhalten sie sich wie diese. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhalten sie sich wie die Brommetalle, d. h. es wird Jod abgeschieden, aber nur wenig Jodwasserstoff gebildet. Dieser ist ein farbloses, sehr schweres, an der Luft ausserordentlich stark rauchendes Gas, welches in Wasser sehr leicht löslich ist. Concentrirte Salpetersäure setzt ebenfalls das Jod in Freiheit:

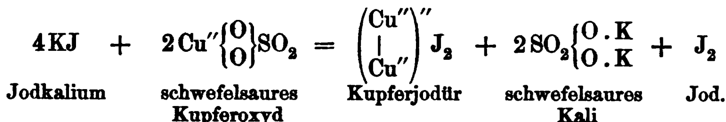


$$2\,NO_2.O.H + 2\,HJ = J_2 + NO_2.O.NO + H_2O$$

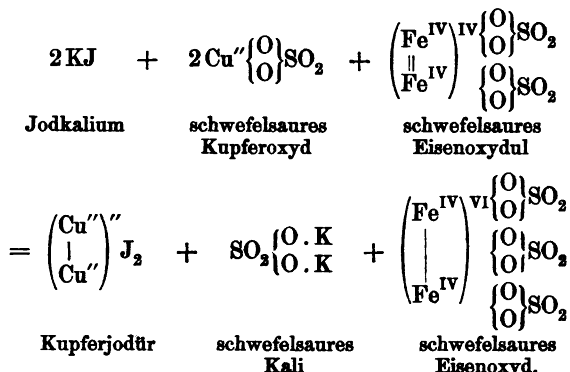
Salpetrige Säure wirkt ebenso wie Salpetersäure und zwar selbst bei grosser Verdünnung (Unterschied von Brom- und Chlorwasserstoff):



Freies Brom und freies Chlor machen ebenfalls Jod frei (s. oben). Setzt man zu einer Lösung von Jodkalium Kupfervitriol, so scheidet sich Kupferjodür aus, und Jod wird frei:



Ist gleichzeitig Eisenvitriol zugegen, so scheidet sich kein Jod aus, sondern das Eisenoxydul wird in Eisenoxyd verwandelt:

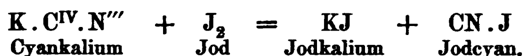


Gelöste Jodmetalle geben mit essigsaurem Bleioxyd einen gelben, aus siedendem Wasser in goldglänzenden Blättchen krystallisirenden Niederschlag von Jodblei (PbJ_2), mit Silbernitrat einen gelblichen, in Salpetersäure und in Ammoniak unlöslichen Niederschlag von Jodsilber (AgJ).

Freies Jod ist ein eisenschwarzer, fester, metallglänzender Körper, welcher beim Erhitzen einen veilchenblauen Dampf giebt; er riecht unangenehm, dem Chlor ähnlich, aber viel schwächer. In Wasser ist Jod nur wenig löslich; die Lösung hat gelbe bis braungelbe Farbe. Schüttelt man dieselbe mit etwas Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, so nehmen diese das vorhandene Jod mit schön hyazinthrother bis blauvioletter Farbe auf (sehr empfindlich und charakteristisch); kalter Stärkekleister wird durch freies Jod (bei Anwesenheit einer Spur Jodmetall oder Jodwasserstoff) intensiv blau gefärbt, die Farbe verschwindet beim Erhitzen und kehrt beim Erkalten wieder.

17) **Cyanwasserstoff.** Die Cyanmetalle und der Cyanwasserstoff (Blausäure) schliessen sich in vielen Beziehungen eng an die Chlormetalle etc. an; das Wichtigste über ihr allgemeines Ver-

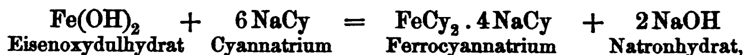
halten und einige specielle Reactionen sind bereits oben angeführt worden, sodass nur etwa Folgendes noch zu erwähnen übrig bleibt. Der Cyanwasserstoff ist im reinen Zustande eine äusserst flüchtige, farblose, mit pfirsichblüthrother Flamme brennbare, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit von eigenthümlichem, heftiges Würgen und Kratzen im Schlunde bewirkendem Geruche nach bitteren Mandeln; er ist äusserst giftig. Chlor, Brom und Jod machen aus den Cyanmetallen kein Cyan frei, sondern es bildet sich Chlor-, Brom- resp. Jodcyan, oft unter starker Braunfärbung, resp. totaler Zersetzung nach anderen Richtungen:



$$K.C^{IV}.N''' + J_2 = KJ + CN.J$$

Cyankalium — Jod — Jodkalium — Jodcyan.

Charakteristisch sind namentlich folgende beide Reactionen. Setzt man zu einer Blausäure enthaltenden Flüssigkeit etwas Eisenoxyduloxydlösung (z. B. eine Mischung von Eisenvitriol und Eisenchlorid) und hierauf Natronlauge in geringem Ueberschuss, so entsteht ein schmutziger Niederschlag, welcher sich in verdünnter Salzsäure unter Hinterlassung von Berlinerblau auflöst. Die Reaction geht in der Weise vor sich, dass aus dem Eisenoxydulhydrat und dem Cyannatrium zunächst Ferrocyannatrium entsteht:

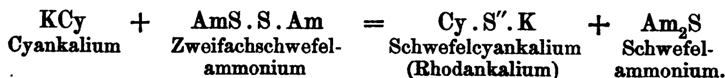


$$Fe(OH)_2 + 6\,NaCy = FeCy_2.4\,NaCy + 2\,NaOH$$

Eisenoxydulhydrat — Cyannatrium — Ferrocyannatrium — Natronhydrat,

welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt; wird nun durch Salzsäurezusatz das in der Flüssigkeit aufgeschwemmte Eisenoxydhydrat zu Eisenchlorid gelöst, so bildet dieses mit dem Ferrocyannatrium sofort Berlinerblau.

Erhitzt man eine Lösung von Cyankalium mit gelbem (Mehrfach-) Schwefelammonium, so wird die Flüssigkeit schnell farblos unter Bildung von Schwefelcyankalium:



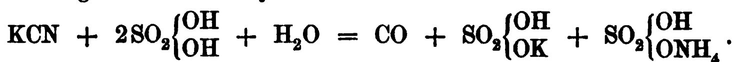
$$KCy + AmS.S.Am = Cy.S''.K + Am_2S$$

Cyankalium — Zweifachschwefelammonium — Schwefelcyankalium (Rhodankalium) — Schwefelammonium.

Das Rhodankalium lässt sich sehr leicht nachweisen, indem man die Flüssigkeit durch Eindampfen auf dem Wasserbad zur Trockne zunächst von Schwefelammonium befreit, den Rückstand in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure löst und sodann Eisenchlorid hinzufügt; eine entstehende blutrothe Färbung zeigt die Gegenwart von Rhodankalium an.

Cyanwasserstoff, sowie Cyanalkalien (nicht Cyanquecksilber) geben mit Silbernitrat einen weissen, käsigen, in Salpetersäure nicht, in Ammoniak oder Cyankalium leicht löslichen Niderschlag von Cyansilber (AgCy). Erhitzt man Cyanmetalle (auch Doppel-

cyanide) mit concentrirter Schwefelsäure, so werden sie unter Entwicklung von Kohlenoxyd zersetzt:



$$KCN + 2SO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + H_2O = CO + SO_2\begin{cases}OH\\OK\end{cases} + SO_2\begin{cases}OH\\ONH_4\end{cases}.$$

Freies Cyan ist ein farbloses, sehr stechend und blausäureähnlich riechendes, äusserst giftiges Gas, welches mit pfirsichblüthrother Flamme brennt; es entwickelt sich beim trocknen Erhitzen mancher Cyanmetalle, namentlich des Cyansilbers und Cyanquecksilbers.

Ferrocyanwasserstoff ist in Wasser löslich, in starker Salzsäure nur wenig, zersetzt sich leicht unter Abscheidung von Berlinerblau; charakteristisch für ihn ist sein Verhalten gegen Eisen- und Kupferverbindungen.

Ferridcyanwasserstoff ist ebenfalls in Wasser löslich; die Lösung giebt mit Eisenoxydulsalzen einen blauen Niederschlag (s. oben), mit Eisenoxydsalzen dagegen nur eine braune Flüssigkeit, aus der sich beim längeren Stehen, schnell nach Zusatz von Reductionsmitteln (z. B. $SnCl_2$), Berlinerblau abscheidet. Die unlöslichen Ferro- und Ferridcyanmetalle werden leicht durch Kochen mit ätzenden Alkalien unter Bildung von Ferro-, oder Ferridcyanalkali, bez. einem Gemenge beider, zersetzt. Das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure s. oben.

Schwefelcyanwasserstoff (Rhodanwasserstoff) ist flüchtig, in Wasser löslich, zersetzt sich bei Anwesenheit starker Säuren leicht in Blausäure und Persulfocyansäure, welche sich als gelber Niederschlag abscheidet:



$$\underset{\text{Rhodanwasserstoff}}{3\,CySH} = \underset{\text{Blausäure}}{CyH} + \underset{\text{Persulfocyansäure.}}{Cy_2H_2S_3}$$

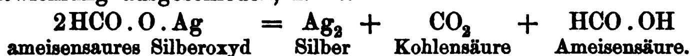
Charakteristisch ist die rothe Färbung mit Eisenchlorid, welche durch Salzsäure nicht zum Verschwinden gebracht wird.

18) **Schwefelwasserstoff.** Das Verhalten desselben sowie der Schwefelmetalle ist im Obigen schon genügend ausführlich angegeben worden; besonders charakteristisch für Schwefelwasserstoff ist sein Geruch, sein Vermögen ein mit Blei- oder Silberlösung getränktes Papier zu schwärzen (die Oberfläche des Papieres wird dabei metallglänzend), sowie der Umstand, dass er angezündet mit blauer Flamme unter Entwicklung des Geruchs nach brennendem Schwefel (schweflige Säure) verbrennt und in Berührung mit manchen reducirbaren Körpern unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt wird.

Anhang. Organische Säuren.

19) **Ameisensäure:** HCO.OH. Die Salze derselben sind sämmtlich in Wasser löslich, das Quecksilberoxydul- und Silbersalz schwer löslich. Erhitzt man dieselben, oder eine Lösung von

freier Ameisensäure oder einem Alkalisalz derselben mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, Quecksilberchlorid oder salpetersaurem Silberoxyd zum Kochen, so wird metallisches Quecksilber, bez. Quecksilberchlorür oder metallisches Silber unter Kohlensäureentwicklung ausgeschieden, z. B.:



$$2HCO.O.Ag = Ag_2 + CO_2 + HCO.OH$$

ameisensaures Silberoxyd — Silber — Kohlensäure — Ameisensäure.

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt entwickeln die ameisensauren Salze ohne Schwärzung reines Kohlenoxydgas, welches angezündet mit blauer Flamme brennt:

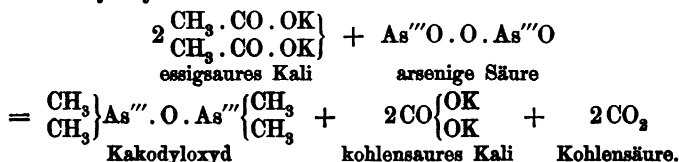


$$HCO.OH = CO + H_2O$$

Ameisensäure — Kohlenoxyd — Wasser.

Reine Ameisensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, stark ätzend, riecht stechend und lässt sich unzersetzt destilliren.

20) **Essigsäure:** $CH_3.CO.OH$. Die reine Säure krystallisirt in Blättern, welche bei $+17^0$ schmelzen; sie wirkt stark ätzend, riecht stark und eigenthümlich stechend, ist unverändert destillirbar. Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird sie nicht zersetzt. Ihre Salze sind fast sämmtlich in Wasser löslich; das Silbersalz ist ein krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag, welcher sich beim Kochen unter ganz geringer Schwärzung löst und beim Erkalten in charakteristischen Blättchen krystallisirt. Mit Eisenchlorid geben essigsaure Salze eine rothe Färbung, welche durch Salzsäure verschwindet; wird die rothe Lösung stark verdünnt und dann gekocht, so entfärbt sie sich völlig unter Abscheidung von basisch essigsaurem Eisenoxyd (Ameisensäure verhält sich ebenso). Erwärmt man ein trocknes essigsaures Salz mit etwas concentrirter Schwefelsäure, so tritt der charakteristische Geruch der Essigsäure auf; setzt man der Mischung noch etwas Alkohol zu, so erhält man den lieblichen Geruch des Essigäthers: $CH_3.CO.O.C_2H_5$. Erhitzt man essigsaure Salze für sich zum Glühen, so zersetzen sich dieselben unter schwacher Verkohlung und Entwicklung brenzlicher Dämpfe (hauptsächlich Aceton und Essigsäurehydrat). Schmilzt man eine kleine Menge wasserfreien essigsauren Kalis oder Natrons (andere Salze geben diese Reaction nicht) mit einem Körnchen arseniger Säure in einem unten zugeschmolzenen Röhrchen, so schwärzt sich die Masse und giebt unter Entwicklung dicker, weisser, unerträglich aber charakteristisch nach Knoblauch riechender Dämpfe von Kakodyloxyd ein schwarzes Sublimat von metallischem Arsen:



$$2\left.\begin{matrix}CH_3.CO.OK\\CH_3.CO.OK\end{matrix}\right\} + As'''O.O.As'''O$$

essigsaures Kali — arsenige Säure

$$= \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}As'''.O.As'''\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. + 2CO\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right. + 2CO_2$$

Kakodyloxyd — kohlensaures Kali — Kohlensäure.

21) **Weinsäure:**
$$\begin{array}{l} CH(OH).CO.OH \\ | \\ CH(OH).CO.OH \end{array}$$
. Die Weinsäure krystallisirt in grossen, in Wasser leicht löslichen Krystallen; ihre Salze sind nur zum Theil in Wasser löslich, verkohlen beim Erhitzen unter Verbreitung eines Geruches nach verbranntem Zucker. Charakteristisch ist das schwer lösliche saure Kalisalz, der Weinstein (s. oben bei Kali). Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt entwickeln die Säure und ihre Salze unter Schwärzung Kohlenoxyd, Kohlensäure und schweflige Säure. Versetzt man neutrales weinsaures Alkali mit Chlorcalciumlösung im Ueberschuss, so entsteht ein amorpher, weisser Niederschlag, der bald krystallinisch wird; so lange er noch amorph ist, löst er sich leicht in reiner Natronlauge, sowie auch in Salmiaklösung. Aus ersterer Lösung fällt er beim Kochen gelatinös aus und löst sich beim Erkalten wieder; aus letzterer krystallisirt er beim Stehen allmählich aus. Die Weinsäure verhindert die Fällung der schweren Metalloxyde (z. B. Kupfer-, Eisenoxyd) durch Alkalien.

22) **Citronensäure:**
$$\begin{array}{l} CH_2.CO.OH \\ | \\ C(OH).CO.OH \\ | \\ CH_2.CO.OH \end{array}$$
. Die Säure krystallisirt mit $2H_2O$ in grossen, in Wasser leicht löslichen Krystallen; ihre Alkalisalze sind sämmtlich leicht löslich, auch die sauren. Beim Erhitzen für sich verkohlt die Säure (und ebenso die Salze) unter Entwicklung stechend riechender, saurer Dämpfe; mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt entwickeln sie anfangs ohne Schwärzung nur Kohlenoxyd und Kohlensäure, nach länger fortgesetztem Sieden jedoch auch schweflige Säure unter Schwärzung. Fügt man zur Lösung eines Alkalisalzes überschüssiges Chlorcalcium, so entsteht ein flockiger, amorpher Niederschlag von citronensaurem Kalk, der in Natronlauge nicht löslich ist, aber leicht in Salmiak. Aus dieser Lösung krystallisirt er beim Stehen nicht heraus; kocht man dieselbe aber einige Zeit, so fällt er allmählich vollständig als weisses, sandiges Krystallpulver aus.

Oxalsäure s. oben S. 76.

Systematischer Gang der qualitativen Analyse.

Bei Ausführung einer qualitativen chemischen Untersuchung verfährt man im Allgemeinen in der Weise, dass man zu einer Lösung unbekannter Zusammensetzung in bestimmter Reihenfolge gewisse Reagentien hinzufügt, von denen man mit Sicherheit weiss, welche Stoffe durch dieselben niedergeschlagen werden. Entsteht hierbei kein Niederschlag, so ist dies ein Beweis, dass die durch das zugesetzte Reagens fällbaren Stoffe nicht vorhanden sind. Die zunächst angewandten Reagentien bezwecken keineswegs die Fällung einzelner Stoffe, sondern die ganzer Gruppen; die entstehenden Niederschläge, welche nur ganz bestimmte Stoffe enthalten können, werden deshalb abermals in Lösung gebracht und nun mittelst anderer geeigneter Reagentien auf ihre einzelnen Bestandtheile untersucht.

Es ist klar, dass man auf diese Weise nur dann zu guten Resultaten gelangen kann, wenn man das Verhalten aller Stoffe zu den anzuwendenden Reagentien ganz genau kennt, und ferner wenn man gewisse Vorsichtsmaassregeln beachtet, die zwar eigentlich selbstverständlich sind, aber trotzdem namentlich von Anfängern häufig nur zu sehr vernachlässigt werden. Sie sind allesammt in der Vorschrift: *Grösste Sauberkeit, Sorgfalt und Genauigkeit bei der Arbeit* gegeben, doch mag hier noch besonders auf folgende Punkte hingewiesen werden. 1) Jede Fällung muss so ausgeführt werden, dass kein Zweifel über die Vollständigkeit derselben möglich ist, und 2) jeder Niederschlag soll vollkommen ausgewaschen, d. h. von der anhaftenden Mutterlauge befreit werden. Versäumt man dies, so ist man argen Täuschungen ausgesetzt, denn in der unten gegebenen Anleitung zur Untersuchung solcher Niederschläge und ihrer Mutterlaugen ist stillschweigend stets vorausgesetzt, dass diesen beiden Bedingungen vollkommen Genüge geleistet ist. Unterlässt man, um nur einige Beispiele möglicher Täuschungen anzuführen, die vollständige Abscheidung der Kieselsäure, so findet man dieselbe im weiteren Verlaufe der Analyse als Thonerde; durch Schwefelwasserstoff nicht ausgefälltes Kupfer kann Nickel vortäuschen, und umgekehrt mit dem Schwefelwasserstoff-

niederschlage mit niedergerissenes oder aus demselben nicht ausgewaschenes Nickel die Anwesenheit von Kupfer, u. s. w. Daraus ergiebt sich noch, namentlich für Anfänger, die goldene Regel, keinen Niederschlag unmittelbar als das anzusehen, was er nach dem Buche sein könnte und sein sollte, sondern denselben mit aller Sorgfalt auf seine Natur zu untersuchen und sich durch specielle Reactionen zu überzeugen, dass er auch wirklich das ist, wofür man ihn zu halten Ursache hat. Wer in dieser Weise vorgeht, wird sich bald einen reichen Schatz von Erfahrungen sammeln, immer sorgfältiger arbeiten, und immer weniger der Gefahr von Täuschungen ausgesetzt sein. —

Bevor man mit der eigentlichen Untersuchung beginnt, stellt man zweckmässig einige

Vorversuche

mit der zu analysirenden Substanz an, um sich im Allgemeinen über die Natur derselben zu orientiren; man wendet dieselbe dabei in festem Zustande an, dampft daher, falls eine Flüssigkeit vorliegt, einen kleinen Theil derselben im Wasserbade zur Trockne ab und benutzt den verbleibenden Rückstand.

Die bei diesen Versuchen auftretenden Erscheinungen sind so mannigfaltig, namentlich bei Gemengen, dass es unmöglich ist, alle zu berücksichtigen; daher sollen im Folgenden nur die am häufigsten, besonders bei Anwendung reiner Substanzen zu beobachtenden kurz beschrieben werden.

1) Man erhitzt eine kleine Menge der Substanz in einem trockenen, ca. 5 mm weiten, dünnwandigen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhrchen[1]) anfangs gelinde, später zum deutlichen Glühen. Manche Substanzen, wie *schwefelsaurer Baryt*, *Kieselsäure*, *Thonerde*, viele *Silikate* etc., bleiben ganz *unverändert;* andere verändern nur ihre *Farbe*, wie *Zinkoxyd*, welches heiss gelb, kalt weiss ist, oder *schmelzen* nur, wie viele Salze der *Alkalien*, *Chlorblei* etc.; manche *verflüchtigen* sich, ohne Zersetzung zu erleiden, wie *Quecksilberchlorid*, welches ein weisses, *Quecksilberjodid*, welches ein gelbes, durch Berührung mit einem spitzen Gegenstande roth werdendes, *Quecksilbersulfid*, welches ein schwarzes, zerrieben rothes Sublimat giebt; noch andere endlich erleiden mit oder ohne Schmelzung eine *Zersetzung* unter Entwicklung von Gasen oder Dämpfen. Entwicklung von *Wasserdampf* deutet auf anhängende oder in Krystallen mechanisch eingeschlossene[2]) Feuchtigkeit, auf Krystall- oder Hydratwasser; reagiren die Wassertropfen *sauer*, so ist eine flüchtige

---

[1]) Gewöhnliche Probirröhrchen sind zu diesem Zwecke, weil zu weit, *nicht* tauglich.

[2]) Solche Krystalle zerspringen meist mit Heftigkeit (decrepitiren, verknistern).

Säure, reagiren sie *alkalisch*, so ist Ammoniak zugegen. *Superoxyde*, die *Oxyde edler Metalle*, *chlorsaure*, *salpetersaure Salze* entwickeln *Sauerstoffgas*, welches einen glimmenden Span entflammt. *Salpetrig-* und *salpetersaure* Salze entwickeln häufig *braunrothe Dämpfe* von Untersalpetersäure und salpetriger Säure. Manche *schwefelsaure* Salze (z. B. Eisenvitriol) lassen beim Glühen *schweflige Säure* und *Schwefelsäure* entweichen; *kohlensaure* und *oxalsaure* Salze *Kohlensäure;* letztere sowie *ameisensaure* Salze häufig auch mit blauer Flamme brennbares *Kohlenoxyd.* Manche Quecksilberverbindungen geben für sich (HgO) oder mit Soda ($HgCl_2$, *nicht* HgS) erhitzt ein Sublimat von *metallglänzenden Quecksilberkügelchen;* organische Substanzen *verkohlen* unter Entwicklung der verschiedensten Gase und Dämpfe. Schwefel liefert einen *braunrothen Dampf*, der sich zu rothbraunen, beim Abkühlen gelb werdenden und undurchsichtig erstarrenden Tropfen verdichtet; Jod giebt einen *veilchenfarbenen Dampf*, der sich zu schwarzen Krystallen verdichtet u. s. w. Wie man sieht, lassen sich aus den beschriebenen Erscheinungen schon manche Schlüsse auf die Natur des zu untersuchenden Körpers ziehen, und zwar auch dann noch, wenn mehrere dieser Erscheinungen zusammen auftreten.

2) Man erhitzt eine kleine Menge der Substanz[1]) für sich oder mit etwas wasserfreier Soda gemengt in einem Grübchen auf einem Stück gut ausgeglühter Holzkohle mit dem Löthrohr in der Reductionsflamme. *Regulinische Metalle* erhitzt man am besten für sich allein; *Oxyde* und *Salze* der Schwermetalle dagegen unter Zusatz von etwas wasserfreier Soda, welche das Schmelzen und eventuell die Reduction der Probe wesentlich erleichtert. Ausser den unter 1) beschriebenen Erscheinungen können noch andere auftreten, von welchen namentlich folgende Beachtung verdienen. Von den Metallen sind einige (Co, Ni, Fe, Pt) ganz unschmelzbar, andere (Cu, Ag, Au) nur schwer, die übrigen hier in Betracht kommenden leicht schmelzbar (Pb, Bi, Sb, Sn) und verdampfbar (As, Cd, Zn). Die Dämpfe der letzteren oxydiren sich leicht an der Luft und die gebildeten Oxyde lagern sich auf der Kohle zum Theil als sog. *Beschlag* ab; Arsen giebt *dichten weissen Rauch* und *Knoblauchgeruch;* Antimon stösst noch längere Zeit nach Entfernung aus der Flamme *weissen Rauch* aus, der sich um das Metallkorn herum in *spiessigen Kryställchen* ansetzt. Zink verbrennt mit *fahler grünlicher Flamme*, giebt auf der Kohle einen *heiss gelben, kalt weissen Beschlag*, der mit Kobaltlösung befeuchtet und stark geglüht eine *grüne* Farbe annimmt. Cadmium giebt einen *braunen*, etwas *farbenschillernden* Beschlag; Blei einen *gelben*,

---

[1]) Enthält die Substanz Quecksilber, so entfernt man dieses erst durch genügend langes Erhitzen im Röhrchen, und bringt dann den etwa gebliebenen nicht flüchtigen Rückstand auf die Kohle vors Löthrohr.

Wismuth einen *braungelben*, Zinn einen *weissen*, Silber einen schwachen *dunkelrothen* Beschlag. Schmilzt man Verbindungen[1]) dieser Metalle mit Soda auf der Kohle zusammen, so erhält man *schwarze unschmelzbare Massen* (Co, Ni, Fe, Pt), oder *weisse, dehnbare Metallkügelchen ohne Beschlag* (Ag), oder *mit Beschlag* (Sn, Pb), oder *spröde Kügelchen mit Beschlag* (Bi, Sb), oder *rothe Kügelchen* (Cu) oder *gelbe* (Au, Cu + Sn oder Zn). Bei sehr kleinen Mengen sind dieselben häufig nicht unmittelbar zu sehen; man hebt dann die Schmelze mit einem Stückchen Kohle ab, zerreibt das Ganze in einem kleinen Mörser mit Wasser und schlämmt die Kohlentheilchen ab; die Metalle bleiben dann als *Blättchen* oder *Pulver* zurück. — Schwefelverbindungen geben mit Soda auf Kohle geschmolzen eine *röthliche* bis *leberbraune Masse* (sog. Hepar); bringt man dieselbe mit einem Tropfen Wasser auf blankes Silber, so wird dieses *gebräunt* oder *geschwärzt*. — Zinkoxyd, Strontian, Kalk, Magnesia für sich in der Löthrohrflamme geglüht *leuchten* stark; geglühte Thonerde mit Kobaltlösung befeuchtet und wieder geglüht wird *schön blau*, Magnesia *schwach roth*, Zinkoxyd *grün;* auch Kieselsäure und manche Phosphate geben auf diese Weise behandelt blaue Massen.

3) Man bringt eine kleine Menge der Substanz (von Mineralien zweckmässig einen Splitter) in eine an die Oese eines Platindrahtes angeschmolzene klare und farblose[2]) Perle von Phosphorsalz (oder Borax) und erhitzt in der äusseren (oxydirenden) Löthrohrflamme möglichst stark. Auch hierbei wird man einige der oben erwähnten Erscheinungen beobachten, hauptsächlich hat man aber sein Augenmerk darauf zu richten, ob die Substanz sich beim Schmelzen leicht und klar löst oder nicht, sowie ob die Perle eine andere Farbe annimmt oder nicht. Hat man sich über das Verhalten der Perle in der Oxydationsflamme vergewissert, so setzt man dieselbe der Reductionsflamme aus, und beobachtet, ob sie dadurch eine Veränderung erleidet. Fast ganz *unlöslich* ist nur Kieselsäure, welche als durchscheinende, die Form des angewandten Splitters noch zeigende Masse (sog. Kieselskelett) in der klaren Perle herumschwimmt; auch Zinnoxyd löst sich nur wenig und träge auf.

Die *heisse* Perle wird *nicht gefärbt* durch Blei (wenig Wismuth), Cadmium, Zink, Antimon, Thonerde, Kalk, Baryt, Strontian,

---

[1]) Schwefelmetalle röstet man zweckmässig vorher etwas durch Erhitzen mit der Oxydationsflamme, um den grössten Theil des Schwefels zu entfernen, wobei die flüchtigen Metalle Beschläge geben.

[2]) Von diesen beiden ganz wesentlichen Eigenschaften der frisch angeschmolzenen Perle muss man sich stets überzeugen, ehe man die zu untersuchende Substanz hineinbringt, da am Platindrahte leicht kleine Reste früherer Perlen haften bleiben. Regulinische Metalle bringt man nicht in die Perle.

Magnesia; Baryt und Strontian bewirken, dass die Perle beim Erkalten *weiss, undurchsichtig* erstarrt, und dies kann auch eintreten, wenn grössere Mengen der anderen Stoffe, mit Ausnahme von Thonerde und Antimon, vorhanden sind. Die *heisse* Perle wird dagegen *gefärbt:*

blau, bei Kerzenlicht *violett*, in der Reductionsflamme *unveränderlich: Kobalt.*

grün, beim Erkalten *blau*, in der Red.-Fl. *heiss fast farblos*, beim Erkalten plötzlich *undurchsichtig roth: Kupfer (Borax).*

grün, beim Erkalten *blau*, in der Red.-Fl. *heiss grün*, beim Erkalten während des Erstarrens *undurchsichtig braunroth: Kupfer (Phosphorsalz).*

röthlichgelbbraun, beim Erkalten *heller*, in der Red.-Fl. *unveränderlich: Nickel (Phosphorsalz).*

violett, beim Erkalten *rothbraun*, in der Red.-Fl. *trübe, grau* von reducirtem Metall, welches sich bei längerem Blasen zu einem Klümpchen zusammenballt: *Nickel (Borax).*

röthlich, beim Erkalten *schön grün* werdend, in der Red.-Fl. *unveränderlich: Chrom (Phosphorsalz).*

gelb bis *dunkelroth*, beim Erkalten *schön (gelblich) grün* werdend, in der Red.-Fl. *heiss und kalt schön grün: Chrom (Borax).*

gelblich bis *dunkelroth*, beim Erkalten *gelb*, dann *grün*, endlich *farblos*, in der Red.-Fl. *heiss roth*, beim Erkalten *gelb*, dann *grünlich: Eisen (Phosphorsalz).*

gelb bis *roth*, beim Erkalten *farblos* bis *gelb*, in der Red.-Fl. *bouteillengrün: Eisen (Borax).*

amethystroth bis *undurchsichtig schwarzviolett* (dünne Fäden lassen in diesem Falle die Farbe noch erkennen), beim Erkalten *ebenso*, in der Red.-Fl. *farblos: Mangan.*

gelb, beim Erkalten *farblos* bis *undurchsichtig weiss*, in der Red.-Fl. *farblos*, beim Erkalten *undurchsichtig schwarzgrau: Wismuth (Phosphorsalz).*

gelblich bis *opalfarben*, bei Kerzenlicht *röthlich*, beim Erkalten *etwas trüb*, in der Red.-Fl. *weissgrau, trüb: Silber (Phosphorsalz).*

Auflösung der Körper.

a) Der Körper ist weder ein regulinisches Metall noch eine Legirung.

Hat man die beschriebenen Vorversuche beendigt, so sucht man die Substanz in Lösung zu bringen[1]), falls nicht schon eine

[1]) Man pflegt zu unterscheiden zwischen *leicht-, schwer-* und *unlöslichen* Substanzen, doch ist diese Eintheilung nichts weniger als scharf, da alle möglichen Löslichkeitsverhältnisse vorkommen. Für den weiteren Gang der Analyse ist es übrigens ganz gleichgültig, ob man sich von einem

solche zur Untersuchung vorliegt. Als Lösungsmittel benutzt man zunächst *Wasser;* löst sich der Körper ganz darin auf, so prüft man die Lösung mit Lackmuspapier auf ihre Reaction und schreitet sofort zur eigentlichen Untersuchung. *Saure* Reaction deutet auf freie Säuren, saure Salze oder auch neutrale Metallsalze (z. B. reagiren die neutralen Sulfate vieler schweren Metalloxyde sauer); *alkalische* Reaction zeigen freie Alkalien und Erdalkalien, sowie manche neutrale und basische Salze (z. B. kohlensaures Kali, Bleiessig), sowie manche löslichen Schwefelmetalle (z. B. Schwefelnatrium) und alkalische Lösungen von Metalloxyden. Löst sich der Körper anscheinend nicht oder nicht ganz in Wasser, so filtrirt man eine Probe der Flüssigkeit ab und verdampft dieselbe bei gelinder Wärme auf einem Uhrglase oder Platinbleche, um zu sehen, ob ein Rückstand bleibt; ist dies der Fall, so zieht man alles Lösliche aus dem Körper mit Wasser aus und untersucht diese Lösung und den unlöslichen Rückstand gesondert.[1]) Den in Wasser unlöslichen Rückstand versucht man dann in Lösung zu bringen, indem man nacheinander verdünnte und concentrirte Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser anwendet; jede Lösung ist gesondert zu untersuchen, wobei man wohl zu beachten hat, dass Salpetersäure und besonders Königswasser oxydirend wirken, sodass in der Lösung andere Verbindungen enthalten sein können, als in der ursprünglichen Substanz. So löst sich z. B. das in Salzsäure unlösliche Quecksilberchlorür in Königswasser zu Quecksilberchlorid auf.

In Säuren unlösliche Körper kann man häufig durch Kochen mit kohlensaurem Natron so zerlegen, dass die Säure des unlöslichen Salzes als Natronsalz in Lösung geht, während die Base als in verdünnten Säuren lösliches Carbonat zurückbleibt (z. B. $CaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$, Hg_2Cl_2); man wäscht nach vollendeter Zersetzung den unlöslichen Theil auf dem Filter vollkommen aus, und löst ihn dann in verdünnter Salz- oder Salpetersäure. In vielen Fällen muss man aber die *äusserst fein gepulverte* Substanz mit dem kohlensauren Natron (4—6 Thl.) im Platintiegel schmelzen (sind leicht reducirbare Metalloxyde zugegen, so setzt man eine kleine Menge Salpeter zu, oder schmilzt mit kohlensaurem Natronkali bei möglichst niedriger Temperatur in einem Porzellantiegel,

schwerlöslichen Körper, z. B. Chlorblei, direct eine Lösung bereitet oder denselben aufschliesst, dafern man ihn nur völlig in Lösung überführt; im ersten Falle findet man die Bestandtheile desselben in derselben Lösung, im zweiten meist in zwei verschiedenen.

[1]) Die Nothwendigkeit so zu verfahren ergiebt sich leicht aus folgendem Beispiel. Zwei Gemenge A aus salpetersaurem Baryt und kohlensaurem Strontian, und B aus salpetersaurem Strontian und kohlensaurem Baryt, lassen sich nicht unterscheiden, wenn man beide sofort in verdünnter Salzsäure löst, wohl aber, wenn man sie erst mit Wasser auszieht, welches aus A das Barytsalz, aus B dagegen das Strontiansalz aufnimmt.

der aber dabei stark angegriffen wird), ein Verfahren, welches namentlich bei schwefelsaurem Baryt und den durch Säuren nicht zerlegbaren Silikaten zu empfehlen ist. Bei Anwesenheit von ersterem muss die Schmelze mit Wasser ausgezogen, und der Rückstand völlig ausgewaschen werden, bevor man ihn in verdünnter Salzsäure löst; Silikatschmelzen weicht man in Wasser soviel als möglich auf, übersättigt die Masse mit Salzsäure[1]) und dampft auf dem Wasserbade zur staubigen Trockne ab, um die Kieselsäure unlöslich zu machen. Dann befeuchtet man den Rückstand mit concentrirter Salzsäure, lässt eine halbe Stunde bei gelinder Wärme stehen, verdünnt mit heissem Wasser, lässt die Kieselsäure sich gut absetzen und wäscht sie erst durch Decantation, dann auf dem Filter völlig aus; von ihrer Reinheit überzeugt man sich durch ihre vollkommene Löslichkeit in kochendem kohlensaurem Natron oder vollkommene Flüchtigkeit beim Verdampfen ihrer Lösung in reiner Flusssäure auf dem Wasserbade. Das beschriebene Verfahren kann man natürlich nicht anwenden, wenn man Alkalien in einem unlöslichen Silikate nachweisen will; in diesem Falle kann man die Aufschliessung durch Schmelzen mit Barythydrat bewerkstelligen, oder besser durch Digestion mit mässig starker reiner Flusssäure in einem Platingefäss auf dem Wasserbade; nach etwa einer halben bis ganzen Stunde setzt man reine Schwefelsäure in geringem Ueberschusse zu und erhitzt erst auf dem Wasserbade, später über einem ganz kleinen Flämmchen bis alle Kieselflusssäure und ein Theil der überschüssigen Schwefelsäure verdampft ist. Ist die Zersetzung gut gelungen, so löst sich der Rückstand in Wasser völlig auf (schwefelsaure alkalische Erden natürlich erst nach erneuter Behandlung mit Na_2CO_3, s. oben); andernfalls muss der Rückstand nochmals auf die angegebene Art und Weise behandelt werden.

Es giebt indessen gewisse Substanzen, welche sich nach den angegebenen Methoden nur schlecht oder gar nicht aufschliessen lassen, oder doch die Anwendung besonderer Vorsichtsmaassregeln erheischen; in betreff dieser Fälle mag hier noch folgendes erwähnt werden.

Chlor-, *Brom-*, *Jod-*, *Cyan-*, *Ferrocyan-*, *Ferricyan-* und *Rhodansilber* sind in verdünnten Säuren ganz unlöslich, werden aber durch Digestion mit farblosem Schwefelnatrium leicht in Schwefelsilber und Halogennatrium zersetzt, Ferro- und Ferricyansilber auch durch Kochen mit *verdünnter* Natronlauge. Die ersten drei geben mit Soda geschmolzen metallisches Silber und Chlor-, Brom- oder Jodnatrium; die letzten vier werden durch Erhitzen mit nur

---

[1]) Beim Umrühren mit einem Glasstabe darf man kein Knirschen hören oder feste Partikelchen (unaufgeschlossenes Mineral) auf dem Boden der Schale spüren.

wenig verdünnter Schwefelsäure völlig zersetzt unter Bildung von schwefelsaurem Silberoxyd, bez. Eisenoxydul oder Eisenoxyd. Auch durch Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure werden Chlor-, Brom- und Jodsilber leicht zersetzt; metallisches Silber wird ausgeschieden und das Halogen kann in der zinkhaltigen Lösung nachgewiesen werden.

Kieselsäure (Quarz), *geglühte Thonerde* (Korund) und manche *Aluminate* werden durch anhaltendes Schmelzen mit kohlensaurem Natron bei hoher Temperatur aufgeschlossen; Thonerde und Aluminate lösen sich auch langsam in schmelzendem schwefelsaurem Kali.

Geglühtes Chromoxyd wird von einem Gemenge von 2 Th. Soda und 1 Th. Salpeter leicht zu Chromsäure oxydirt und gelöst. Auch *Chromeisenstein* wird durch dieses Gemenge angegriffen, aber nicht völlig zersetzt; besser schmilzt man das *höchst fein gepulverte* Mineral mit ca. 12 Thl. $KHSO_4$ unter häufigem Umrühren erst längere Zeit bei gelinder, dann bei starker Hitze, und glüht, bis das saure Kalisalz in neutrales verwandelt ist. Dann setzt man 6 Th. Soda hinzu, schmilzt ein und fügt allmählich unter gutem Umrühren noch 6 Th. Salpeter hinzu, worauf man noch einige Zeit stark erhitzt. Kocht man die erkaltete Schmelze mit Wasser aus, so löst dieses alles Chrom als chromsaures Alkali, während das Eisen als in Säuren lösliches Oxyd zurückbleibt.

Geglühtes Zinnoxyd (Zinnstein), und manche *arsensaure* und *antimonsaure Salze* (z. B. antimonhaltige Bleiglätte und Schlacken) lassen sich am besten auf folgende Weise aufschliessen, die sich auch zur Behandlung von fein zertheilbaren Legirungen (z. B. Hartblei) direct oder nach vorgängiger Oxydation mit Salpetersäure, Abdampfen der Lösung über dem Rückstande und Erhitzen desselben bis zur Zerstörung der salpetersauren Salze mit grossem Vortheil anwenden lässt. Man schmilzt das feine Pulver (bez. den Glührückstand der Nitrate) mit 3 Th. Soda und 3 Th. reinem Schwefel in einem *bedeckten* Porzellantiegel bei anfangs *sehr mässiger* Hitze, bis das starke Schäumen nachlässt; dann steigert man allmählich die Hitze bis zum gelinden Glühen und erhält dieselbe, bis keine Schwefelflamme mehr unter dem Deckel hervorbrennt. Man lässt bedeckt erkalten und laugt die Schmelze, welche alles Zinn, Arsen und Antimon als lösliche Sulfosalze, alle übrigen Schwermetalle dagegen als unlösliche Sulfide enthält, mit Wasser aus, dem man etwas Schwefelnatrium zusetzt, und wäscht den Rückstand mit ebensolchem Wasser völlig aus. Aus der Lösung fällt man durch vorsichtiges Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure Schwefel und die Sulfide von Zinn, Arsen und Antimon aus, und behandelt den Niederschlag nach der weiter unten angegebenen Methode; den unlöslichen Rückstand, der von den genannten drei

Metallen vollkommen frei ist, löst man in Salzsäure oder Königswasser und untersucht die Lösung nach dem gewöhnlichen Gange.

Fluorcalcium, überhaupt Fluorverbindungen, zerlegt man am besten durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure in einem Platingefässe. Ist zugleich Kieselsäure vorhanden, so entweicht Fluorkieselgas.

Kohle ist meist ziemlich leicht zu erkennen; sie ist schwarz (Graphit eisengrau, abfärbend) und verbrennt auf Platinblech zum Glühen erhitzt mehr oder weniger leicht vollständig. Bei Graphit oder überhaupt schwer verbrennlicher Kohle bringt man die (mit Säuren völlig von kohlensauren Salzen befreite) Substanz in einem Schiffchen in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glase (oder in eine Kugelröhre) und erhitzt im Sauerstoffstrome zum Glühen; die entweichende Kohlensäure kann man dann in Barytwasser leiten, worin sie einen dicken, weissen Niederschlag von kohlensaurem Baryt erzeugt.

b) Der Körper ist ein regulinisches Metall oder eine Legirung.

Bei Versuchen zur Auflösung von Metallen, bez. Legirungen (Amalgamen) ist zu beachten, dass nur wenige sich direct in Wasser unter Wasserstoffentwicklung lösen (K, Na) oder oxydiren (Mn), und dass dem Wasserstoff bei Anwesenheit von Arsen und Antimon stets Arsen- und Antimonwassertoff beigemengt sind. *Um dies zu vermeiden*, behandelt man Metalle sofort mit Salpetersäure von mässiger Stärke (1,2 spec. Gew.) unter gelindem Erwärmen. Silber, Blei, Wismuth, Arsen, Kupfer, Quecksilber, Cadmium, Zink, Kobalt, Nickel, Eisen (Mangan) lösen sich vollständig auf; Zinn und Antimon werden in unlösliche weisse Oxyde verwandelt, und Gold und Platin werden nicht angegriffen. Indessen kann man auf diese Weise keine genaue Trennung bewirken; kleine Mengen Antimon (z. B. in Blei) können vollständig in die salpetersaure Lösung übergehen, und ebenso kleine Mengen Platin, wenn es mit viel Silber legirt ist. Andrerseits wird aus einer Gold-Silberlegirung, wenn deren Silbergehalt unterhalb einer gewissen Grenze liegt, durch Salpetersäure nicht alles Silber gelöst, und in den Niederschlag von Zinn- und Antimonoxyd gehen nicht nur unter Umständen alles Arsen (und Phosphor), sondern überhaupt kleine Mengen aller anderen Metalle hinein. Man erspart sich bei Gegenwart von Zinn und grösseren, durch Salpetersäure nicht auflösbaren Mengen Antimon viel Zeit und Mühe, wenn man die Legirung nach dem oben bei „geglühtem Zinnoxyd“ angegebenen Verfahren behandelt, da man alsdann nicht mehr nöthig hat, den Schwefelwasserstoffniederschlag aus der Lösung des Rückstandes mit Schwefelammonium zu extrahiren. Enthält die Legirung in-

dessen ausser Zinn auch Quecksilber, so darf man nicht mit Soda und Schwefel schmelzen, da man auf diese Weise das Quecksilber verlieren würde; in diesem Falle muss man die Legirung direct in Königswasser lösen. Bei Gegenwart von Gold und Platin ist es auch zweckmässiger, die Legirung sogleich in Königswasser zu lösen; man kann indessen auch zunächst mit Salpetersäure erhitzen, den Rückstand gut waschen, hierauf — falls er Zinn- oder Antimonoxyd enthält — mit conc. Salzsäure von diesem befreien, wiederum auswaschen, und nunmehr in Königswasser lösen. —

Die auf die eine oder die andere Art erhaltenen Lösungen werden nunmehr der eigentlichen Analyse unterworfen; man nehme aber *niemals* — weder bei der Auflösung, noch bei der Analyse — sofort *die ganze Menge* der vorliegenden Substanz in Arbeit, damit man eventuell gewisse Proben wiederholen kann, oder auch bei eintretenden Unglücksfällen nicht das ganze verfügbare Material auf einmal verliert. — Man beachte auch, dass bei *Verdünnung* concentrirter Lösungen mit Wasser häufig *Niederschläge von basischen Salzen* entstehen können, besonders von Antimon und Wismuth; aber auch ganz neutrale Zinn- und Quecksilbersalze zeigen unter Umständen ein ähnliches Verhalten; diese basischen Salze lassen sich durch Zusatz geeigneter Säuren leicht wieder in Lösung bringen. — Man versetzt immer erst einen kleinen Theil der Lösung mit dem Reagens, um zu sehen, ob dies einen Niederschlag hervorbringt; geschieht dies, so vereinigt man die Probe mit der Hauptmenge und fällt mit dem Reagens vollständig aus. Entsteht durch ein Gruppenreagens keine Fällung, so prüft man sofort auf die nächstfolgende Gruppe; andernfalls filtrirt man den Niederschlag ab, vereinigt die zwei bis drei ersten Waschwässer mit dem eigentlichen Filtrate und untersucht diese Flüssigkeit auf die folgenden Gruppen. Ist die Lösung durch die Waschflüssigkeiten allmählich zu verdünnt geworden, so dampft man dieselbe auf dem Wasserbade auf ein geeignetes Volum ein, was mit dem Filtrate zweckmässig schon während des Filtrirens und Auswaschens geschieht.

Systematischer Gang der eigentlichen Untersuchung.

A) Untersuchung auf Basen.

Man beginnt die Analyse der auf die eine oder andere Art bereiteten Lösungen stets mit der Untersuchung auf die Basen, wobei man sich, wie oben schon angedeutet, zunächst gewisser Gruppenreagentien bedient; jede folgende Gruppe wird natürlich durch die für die Fällung der vorhergehenden Gruppen angewandten Reagentien nicht gefällt. Der allgemeine Gang der Untersuchung ergiebt sich aus folgender Uebersicht.

Erste Gruppe: Durch *Salzsäure* werden aus neutraler oder saurer Lösung gefällt und durch einen Ueberschuss der Säure nicht wieder gelöst:

$PbCl_2$ (unvollständig), Hg_2Cl_2, $AgCl$. (Einige andere Substanzen, welche unter Umständen auch durch Salzsäure gefällt werden können, s. unten.)

Zweite Gruppe: Durch *Schwefelwasserstoff* werden aus Lösungen, welche freie Salzsäure (Salpetersäure) enthalten, gefällt:

SnS, SnS_2, As_2S_3, Sb_2S_3: in (gelbem) Schwefelammonium löslich.

HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS: in Schwefelammonium nicht löslich.

Dritte Gruppe: Durch *Ammoniak bei Gegenwart von Salmiak* werden gefällt:

$Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$.

Phosphorsaure, oxalsaure, borsaure, alkalische Erden (CaF_2).

Vierte Gruppe: Durch *Schwefelammonium* werden gefällt:

ZnS, MnS, CoS, NiS.

Fünfte Gruppe: Durch *kohlensaures Ammon* bei Gegenwart von Salmiak werden gefällt:

$CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$.

Sechste Gruppe: Durch *phosphorsaures Ammon*[1]) *und Ammoniak* wird gefällt:

$Mg(NH_4)PO_4 + 6H_2O$.

Siebente Gruppe: Durch die *bisher angewandten Reagentien* sind *nicht gefällt* worden:

Kali, *Natron*.

Achte Gruppe: *Ammoniak;* auf dieses muss besonders geprüft werden.

Specielle Untersuchung der Gruppenniederschläge.

I. Fällung mit Salzsäure.

Man setzt zu der Lösung, gleichviel ob dieselbe alkalisch, neutral oder sauer reagirt, tropfenweise *verdünnte Salzsäure* (falls man dieselbe nicht bereits bei der Auflösung angewandt hat), bis die Reaction deutlich sauer ist.

a) War die ursprüngliche Lösung *alkalisch*, so kann der Niederschlag alle in Wasser unlöslichen, in Alkalien löslichen Oxyde und Säuren enthalten (Antimon, Blei, Zinn, Zink, Thonerde, Chromoxyd, **Kieselsäure** [welche durch Eindampfen mit Salzsäure abzu-

[1]) Gewöhnlich pflegt man die Prüfung auf Magnesia mit phosphorsaurem Natron zu machen; s. unten.

scheiden ist, s. o.], auch Borsäure, sowie die Sulfide von Arsen, Antimon, Zinn, Gold, Platin, Schwefel aus Polysulfiden und Thiosulfaten); derselbe löst sich dann in einem Ueberschusse der verdünnten Salzsäure *leicht* und *vollständig* (Blei schwer, nur beim Kochen leichter, Schwefel und die genannten Sulfide aber in der Kälte gar nicht). Auch Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Cyanwasserstoff, schweflige Säure werden, wenn vorhanden, aus der alkalischen Lösung durch verdünnte Salzsäure freigemacht und können (ausser der CO_2) durch den Geruch erkannt werden.

b) Reagirte die ursprüngliche Lösung *neutral* oder *sauer*, so kann der Niederschlag *Chlorsilber*, *Chlorblei* und *Quecksilberchlorür* enthalten; man fügt etwas mehr Salzsäure zu, als zur völligen Ausfällung nöthig ist. Das **Chlorblei** löst sich völlig in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten meist in schönen Nadeln aus; **Chlorsilber** löst sich leicht und vollständig in verdünntem Ammoniak auf und wird durch Salpetersäure (nicht Salzsäure) wieder völlig gefällt; **Quecksilberchlorür** wird durch Ammoniak nicht gelöst, sondern geschwärzt, und hindert kleine Mengen Chlorsilber an der Lösung in Ammoniak. In diesem Falle kann man den durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von Chlorblei befreiten Niederschlag trocknen und in einem Röhrchen erhitzen; das Quecksilberchlorür ist völlig flüchtig, das Chlorsilber nicht. — Man beachte, dass Blei durch Salzsäure *nicht vollständig*, aus verdünnten Lösungen *gar nicht* gefällt wird, sowie dass aus Brechweinsteinlösung durch Salzsäure ein basisches *Chlorantimon* gefällt wird, welches aber im Ueberschusse der Säure leicht löslich ist. Aus stark verdünnten salpetersauren *Wismuthlösungen* wird durch wenig Salzsäure sofort oder nach kurzer Zeit feinpulvriges basisches Chlorwismuth gefällt; in Salzsäure leicht löslich.

II. Fällung mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung.

Eine Probe der nach I. mit Salzsäure angesäuerten Lösung, bez. des von dem entstandenen Niederschlage b) abgelaufenen Filtrates wird mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt und erwärmt. Entsteht auch nach einiger Zeit kein Niederschlag, so geht man sofort zu III. über; andernfalls verdünnt man die Hauptmenge der Lösung mit etwas Wasser, erwärmt, wenn nöthig, und leitet gewaschenes Schwefelwasserstoffgas ein, bis der Geruch desselben beim starken Umschütteln nicht mehr verschwindet, verstopft gut und lässt den Niederschlag absitzen. Derselbe ist auf einem bedeckten Filter zu sammeln und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser auszuwaschen, da sich namentlich Schwefelkupfer äusserst leicht an der Luft oxydirt und dann wieder löst. Der erhaltene Niederschlag zeigt je nach Umständen verschiedene Eigenschaften; er ist:

a) *weiss* bis *gelblich*, bleibt auch bei Zusatz von mehr H_2S so: *Schwefel* deutet auf oxydirende Substanzen (Eisenoxyd, Chromsäure, höhere Manganoxyde, Chlor, Chlorsäure, salpetrige Säure, Salpetersäure, schweflige Säure, Arsensäure);

b) *weiss*, wird durch mehr H_2S *gelb*, *braun*, endlich *schwarz*: Quecksilberoxyd;

c) *gelb*: Arsen, Zinnoxyd, Cadmium;

d) *orangeroth*: Antimon (Cadmium aus sehr sauren Lösungen);

e) *roth*, wird durch Verdünnen der Lösung mit Wasser *schwarz*: Blei (aus stark salzsaurer Lösung);

f) *dunkelbraun* bis *schwarz*: Kupfer, Blei, Wismuth, Zinnoxydul (Silber, Quecksilber, Gold, Platin).

Um sicher zu sein, dass die Fällung der genannten Metalle vollständig ist und der Niederschlag auch keine anderen Metalle (Zn, Ni) enthält, sind einige Vorsichtsmaassregeln zu beachten. 1) Die Flüssigkeit muss freie Säure, aber procentisch nicht zu viel enthalten; namentlich wirkt ein grösserer Ueberschuss von Salzsäure störend bei der Fällung von Blei, Antimon, Zinn, und hier ist wohl zu berücksichtigen, dass infolge der Fällung die Menge der freien Säure stets zunimmt. Zink wird leicht in geringer Menge mitgefällt, wenn die Lösung viel Kupfer und Arsen und wenig freie Säure enthält. Aus den Lösungen der salpetersauren Salze von Zink, Nickel etc. kann, wenn dieselben keine oder nicht genügende Mengen Salzsäure, aber etwas salpetrige Säure enthalten, durch Schwefelwasserstoff allmählich ein grosser Theil der Metalle ausgefällt werden, indem die Salpetersäure durch den Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Bei Gegenwart von Arsensäure muss man die Fällung bei 70^0—90^0 vornehmen, und das Einleiten des Gases nicht zu früh unterbrechen.

Der völlig ausgewaschene Niederschlag wird sodann in einem Kölbchen mit gelbem Schwefelammonium übergossen und einige Zeit bei 40^0—50^0 digerirt. Die Sulfide von *Zinn*, *Arsen*, *Antimon* (*Gold*, *Platin*), sowie etwa anwesender freier Schwefel *lösen sich* unter Bildung löslicher Sulfosalze auf, während die *anderen Schwefelmetalle ungelöst* zurückbleiben[1]); man filtrirt einen solchen, etwa gebliebenen Rückstand ab, und wäscht ihn mit Wasser, dem etwas Schwefelammonium zugesetzt worden, aus.

a) Die in *Schwefelammonium unlöslichen Schwefelmetalle* werden in einem Kölbchen mit mässig starker Salpetersäure (ca. 1.1 sp. Gew.) übergossen und unter fortwährendem Umschwenken vorsichtig erwärmt, bis man eben beginnende Einwirkung bemerkt; man hört

[1]) Spuren von CuS lösen sich in gelbem Schwefelammonium auf; will man dies vermeiden, so kann man gelbe Schwefelkalium- (oder -natrium-) lösung anwenden, welche CuS nicht löst, doch muss dieselbe frei von KOH sein, da sie sonst HgS auflösen würde.

dann mit Erwärmen auf, und beginnt mit diesem erst wieder, wenn die Reaction nachlässt. Man hüte sich, zum Kochen zu erhitzen, sondern beende den Process bei möglichst niedriger Temperatur, denn nur so lässt sich das unangenehme Weichwerden und Zusammenbacken des ausgeschiedenen Schwefels, welcher dann immer Theile des unangegriffenen Niederschlages einhüllt und der Wirkung der Salpetersäure entzieht, vermeiden, und der in der Säure unlösliche Rückstand[1]) ist, bei Abwesenheit von Quecksilber, gelb oder nur ganz schwach schmutzig gelb. Ist **Quecksilbersulfid** vorhanden, so bleibt dieses mit dem Schwefel ungelöst zurück, sodass der Rückstand *schwarz* aussieht; man darf hieraus aber niemals unmittelbar schliessen, dass Quecksilber vorhanden ist, sondern muss stets diesen Rückstand in Königswasser (oder conc. Salzsäure unter Zufügung kleiner Mengen chlorsauren Kalis) lösen und die Lösung auf Quecksilber prüfen.

Die salpetersaure Lösung kann nun *Kupfer*, *Blei*, *Wismuth* und *Cadmium* enthalten, von denen das erstere sich meist sofort durch die bläuliche Farbe der Flüssigkeit verräth. Um diese vier Metalle neben einander nachzuweisen, versetzt man die Lösung zunächst mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschusse und dampft erst auf dem Wasserbade ein, bis alle Salpetersäure fort ist, und erhitzt dann noch über einem kleinen Flämmchen, bis die Schwefelsäure anfängt zu verdampfen. Man lässt nun den festen, aber mit Schwefelsäure durchfeuchteten Rückstand erkalten, und setzt etwas Wasser hinzu; ist kein Blei vorhanden, so löst er sich völlig klar in wenig Wasser auf; ist aber **Blei** *vorhanden*, so bleibt dieses als *unlösliches schwefelsaures Salz* zurück (dasselbe muss sich in Natronlauge klar lösen). Die vom Bleisulfat abfiltrirte Lösung (der Niederschlag wird mit *schwefelsäurehaltigem* Wasser ausgewaschen) wird nun mit Ammoniak übersättigt; **Wismuth** giebt sich dabei durch einen in überschüssigem Ammoniak *unlöslichen weissen Niederschlag* (leicht löslich in Salzsäure, die Lösung wird durch Wasser gefällt) zu erkennen, und **Kupfer** durch eine eintretende *dunkelblaue Färbung* der Flüssigkeit. Das Filtrat vom Wismuthniederschlage wird sodann mit Cyankalium, falls es bläulich ist, völlig entfärbt und durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser auf **Cadmium** geprüft, welches sich durch einen *gelben Niederschlag* verräth. Fällt der Niederschlag bräunlich aus, so ist dies ein Zeichen, dass man nicht genug Cyankalium zugesetzt hatte. Um Spuren von Kupfer, welche keine deutliche Blaufärbung mehr verursachen, zu finden, säuert man die ammoniakalische Lösung

---

[1]) Nimmt man starke Salpetersäure zur Oxydation und kocht, so wird leicht etwas Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt, und bei Gegenwart von Blei kann der unlösliche Rückstand dann etwas schwefelsaures Bleioxyd enthalten.

schwach mit Salzsäure an und setzt eine ganz kleine Menge Ferrocyankalium zu: eintretende *Röthung* deutet auf *Kupfer*.

b) Zu der *Schwefelammoniumlösung* setzt man in kleinen Mengen verdünnte Schwefelsäure, bis die Gasentwicklung aufhört, und die Flüssigkeit deutlich sauer reagirt. Dabei entsteht stets ein Niederschlag; ist derselbe *weiss*, die Flüssigkeit *milchig*, so besteht er nur aus *Schwefel;* ist er etwas *schmutzigen*, *grauröthlichen* Aussehens, so besteht er in der Regel aus Schwefel mit einer Spur *Schwefelkupfer;* eine *gelbe* Farbe deutet auf *Zinn* und *Arsen*, eine orangerothe auf *Antimon* (eine *dunkle* auf *Gold* und *Platin*). Man lässt die Flüssigkeit mit dem Niederschlage bei gelinder Wärme stehen, bis sich der letztere klar abgesetzt hat; dann decantirt man, bringt den Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn aus und bringt ihn dann in ein Kölbchen, worin man ihn mit conc. Salzsäure übergiesst. Unter gutem Umschwenken erwärmt man zunächst gelinde und erhitzt nur ganz allmählich, zuletzt bis zum Kochen und verjagt den sich entwickelnden Schwefelwasserstoff. Bei dieser Behandlung *lösen* sich *Zinn-* und *Antimonsulfid vollständig*, während *Schwefel* und *Schwefelarsen ungelöst* bleiben.

1) Die *salzsaure Lösung* befreit man durch Abdampfen auf dem Wasserbade vom grössten Theile der überschüssigen Salzsäure, verdünnt mit wenig Wasser (entsteht hierbei ein bleibender Niederschlag, so muss derselbe durch einige Tropfen Salzsäure wieder in Lösung gebracht werden) und fällt Zinn und Antimon durch Einlegen von *reinem* (bleifreiem) Zink metallisch aus; **Antimon** scheidet sich als *schwarzes Pulver*, **Zinn** als *graue schwammige Masse* ab. Ist die Fällung (welche wegen der Entwicklung von Antimonwasserstoff zweckmässig unter einem Abzuge vorgenommen wird) vollendet, so befreit man das Zink von dem anhaftenden Zinn, nimmt es heraus, giesst die Flüssigkeit von den Metallen ab und wäscht diese mit Wasser ab; darauf erwärmt man sie mit etwas Salzsäure, welche das *Zinn* als *Chlorür* löst, das *Antimon* aber *nicht*. Das *Zinnchlorür* erkennt man an seinem Verhalten gegen *Quecksilberchlorid;* das *Antimon* wäscht man aus und behandelt es mit ein paar Tropfen conc. Salpetersäure, löst das entstandene Oxyd in möglichst wenig conc. Salzsäure und prüft die Lösung auf ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff, sowie gegen Wasser und Weinsäure.

2) Der möglicherweise **Arsen** enthaltende Rückstand wird mit conc. Salzsäure übergossen und durch Zusatz von etwas chlorsaurem Kali gelöst, die Schwefel- und Arsensäure enthaltende Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit ammoniakalischer Magnesialösung geprüft; ein etwa entstehender krystallinischer Niederschlag ist *arsensaure Ammonmagnesia*, welche sich, nach dem Auswaschen mit ammoniakhaltigem Wasser und Verjagen des anhaftenden Ammoniaks durch gelindes Erwärmen, beim Uebergiessen

mit Silberlösung in rothbraunes arsensaures Silberoxyd verwandelt. Auch kann man den Niederschlag in Salzsäure lösen und in den Marsh'schen Apparat bringen. (Ist **Platin** vorhanden, so dampft man die durch Salzsäure und Kaliumchlorat erhaltene Lösung auf dem Wasserbade ab, wobei sich *Chlorplatinkalium* ($PtCl_4 . 2 KCl$) als goldgelbe Octaëder abscheidet; aus der Mutterlauge fällt Eisenvitriol *metallisches* **Gold** als braunes Pulver; aus dem Filtrate fällt man dann das Arsen wieder mit H_2S und untersucht den Niederschlag wie oben angegeben).

III. Fällung mit Ammoniak bei Gegenwart von Chlorammonium.

Die vom Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirte *Flüssigkeit* wird zunächst durch Kochen möglichst von dem aufgelösten Schwefelwasserstoff befreit und kochend heiss mit kleinen Mengen *conc. Salpetersäure* versetzt, bis keine Reaction mehr wahrzunehmen ist. Da hierbei unter Umständen reichliche und heftige Gasentwicklung stattfinden kann, so darf das Gefäss nur höchstens zur Hälfte gefüllt sein, und die Salpetersäure nur allmählich zugesetzt werden. Die ganze Operation hat den Zweck, etwa vorhandenes Eisenoxydul in Oxyd überzuführen, da nur dieses sich leicht von Zink etc. trennen lässt. Ist die Oxydation vollendet, so setzt man der Flüssigkeit *Chlorammonium* und dann *Ammoniak* zu, bis dieses in geringem, aber deutlichem Ueberschusse vorhanden ist, filtrirt nach kurzem Absitzen ab und wäscht (anfangs mit salmiakhaltigem, dann mit reinem Wasser) gut aus. Der Niederschlag kann nun folgende Körper enthalten: a) er ist *rein weiss:* Thonerde, phosphorsaure[1]), borsaure und oxalsaure alkalische Erden, Fluorcalcium, b) er ist *gelblich weiss:* phosphorsaures Eisenoxyd; c) er ist *rothbraun:* Eisenoxyd, d) er ist *grün:* Chromoxyd; indessen ist wohl zu beachten, dass selbst ein weisser Niederschlag nicht unbedeutende Mengen Eisenoxyd, bez. phosphorsaures Eisenoxyd enthalten kann und umgekehrt. War die Oxydation (s. o.) nicht gut gelungen, so kann der Niederschlag schwärzlich grün ausfallen und sich an der Luft allmählich rothbraun färben; man muss ihn dann nochmals in Salzsäure lösen, oxydiren etc. Ist ferner gleichzeitig viel Eisen und Mangan anwesend, so fällt letzteres theilweise mit dem Eisen aus und bewirkt, dass der Niederschlag an der Luft dunkelbraun wird; durch nochmaliges Lösen und Wiederausfällen durch Ammoniak bei Gegenwart von Salmiak kann man dieses Mangan fast völlig beseitigen.

Je nachdem nun die oben genannten Salze der alkalischen Erden anwesend sind oder nicht, gestaltet sich die Untersuchung

---

[1]) Auch *arsensaure*, wenn man diese Säure mit Schwefelwasserstoff nicht völlig abgeschieden hat.

des Niederschlages mehr oder weniger complicirt, und da in vielen Fällen dieselben gar nicht da sein können (z. B. wenn die ursprüngliche Substanz mit neutraler oder alkalischer Reation in Wasser löslich war), so soll hier zunächst ein einfacherer Weg angegeben werden, welcher die Abwesenheit der genannten Salze der alkalischen Erden voraussetzt. Um in dieser Hinsicht sicher zu sein, löst man eine kleine Probe des Niederschlages in möglichst wenig Salpetersäure, theilt die Lösung in zwei Theile und prüft den einen kleineren mit Molybdänsäurelösung auf **Phosphorsäure**, den anderen grösseren durch Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure und (wenn direct kein Niederschlag entsteht) 3 Vol. Alkohol auf **alkalische Erden**; fallen beide Proben negativ aus, so kann man nach A) weiter arbeiten, andernfalls schlägt man den unter B) angegebenen Weg ein.[1])

A) *Der Niederschlag enthält keine alkalischen Erden, nur Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd (und Phosphorsäure).*

Man trocknet den Niederschlag, zerreibt ihn fein, mischt ihn mit ca. 20 Thl. wasserfreier Soda (bei Anwesenheit von Chromoxyd setzt man zweckmässig etwas chlorsaures oder salpetersaures Kali zu), und glüht anfangs gelinde, dann aber ca. 20 Minuten lang über dem Gebläse im Platintiegel. Nach dem Erkalten zieht man die (bei Anwesenheit von Chrom gelbe) Schmelze mit Wasser aus; *Thonerde* löst sich als Alkaliverbindung, *Chrom* als *chromsaures* Alkali und **Eisenoxyd** bleibt ungelöst zurück. Man wäscht letzteres aus, löst in conc. Salzsäure und prüft die Lösung mit Ferrocyan-, bez. Rhodankalium. Die alkalische Lösung ist bei Anwesenheit von **Chrom** *gelb*, sonst farblos; man übersättigt *schwach* mit Salzsäure und macht mit Ammoniak eben alkalisch, wobei **Thonerde** einen *gelatinösen weissen Niederschlag* giebt.[2]) — Wenn es sich nicht darum handelt, auch geringe Mengen Thonerde mit Sicherheit nachzuweisen, so kann man einfacher auf folgende Weise verfahren. Man löst den Niederschlag in möglichst wenig Salzsäure und versetzt mit überschüssiger Natronlauge; *Thonerde* und *Chromoxyd* lösen sich in dieser auf (letzteres mit *grüner* Farbe), **Eisenoxyd** bleibt ungelöst und wird abfiltrirt. Kocht man dann das grüne Filtrat, so *fällt* das **Chromoxyd** *aus;* aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit kann man die **Thonerde** wie oben angegeben durch

---

[1]) Bei genauen Analysen verfährt man besser nach B, da in den beiden Proben auf Mg und B_2O_3 keine Rücksicht genommen ist.

[2]) Ist *Mangan* vorhanden, so sieht die Schmelze blaugrün aus, und das genannte Metall geht theils in die alkalische Lösung der Schmelze, theils bleibt es beim Eisenoxyd im Rückstande. Aus der *alkalischen* Lösung kann man es durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol auf dem Wasserbade ausfällen und den braunen Niederschlag nach dem Auswaschen mit Soda und Salpeter auf dem Platinbleche schmelzen, wobei man eine blaugrüne bis dunkelgrüne Schmelze erhält; auch das ausgewaschene, manganhaltige Eisenoxyd giebt auf diese Weise behandelt eine ebenso gefärbte Schmelze.

Salzsäure und Ammoniak fällen. Bei Gegenwart von *Eisenoxyd* geht etwa vorhandenes *Chromoxyd ganz* oder *theilweise* in diesen Niederschlag ein und kann demselben nur durch Schmelzen mit Soda und Salpeter (Kaliumchlorat) entzogen werden, s. o. — Um etwa vorhandene Phosphorsäure nachzuweisen, verfährt man nach B).

B) *Der Niederschlag enthält alkalische Erden als phosphorsaure etc. Salze.* Man prüft zunächst eine kleine Probe des Niederschlages in salpetersaurer Lösung mit Molybdänsäure auf **Phosphorsäure**; eine zweite kleine Probe kocht man einige Zeit mit kohlensaurem Natron, theilt das Filtrat in zwei Theile und prüft den einen durch Uebersättigen mit Essigsäure und Zusatz von etwas Chlorcalcium auf **Oxalsäure** (weisser Niederschlag von oxalsaurem Kalk), den anderen nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Curcumapapier auf **Borsäure**; eine dritte kleine Probe kann man trocknen, und mit conc. Schwefelsäure auf **Fluor** prüfen.

Ist *Phosphorsäure* vorhanden, so löst man den Niederschlag in *überschüssiger chlorfreier starker* Salpetersäure, setzt Zinnfolie hinzu und erwärmt bis zur heftigen Reaction; wenn alles Zinn oxydirt ist, filtrirt man eine kleine Probe ab und prüft diese mit Molybdänlösung auf Phosphorsäure — findet diese sich noch, so wiederholt man die Behandlung mit Zinn und Salpetersäure, bis die Lösung von Phosphorsäure völlig frei ist. Diese Säure wird hierbei in Verbindung mit dem Zinnoxyd abgeschieden, und kann von demselben durch Lösen des Niederschlages in Salzsäure und Fällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff wieder getrennt werden. Die phosphorsäurefreie Lösung wird nun durch Eindampfen etwas concentrirt und von dem grössten Theile der überschüssigen Salpetersäure befreit; hierauf[1]), falls *Oxalsäure*, bez. *Borsäure* vorhanden, mit kohlensaurem Natron im Ueberschusse versetzt und längere Zeit gekocht; dann filtrirt man den Niederschlag ab und wäscht ihn völlig aus.[2]) Derselbe enthält nun die alkalischen Erden (bis auf etwas Fluorcalcium, wenn solches zugegen) als kohlensaure Salze, daneben Thonerde, Eisen- und Chromoxyd als Hydrate; man

---

[1]) Enthält die Zinnfolie, wie häufig der Fall, etwas Kupfer oder Blei, so müssen jetzt diese Metalle erst durch etwas Schwefelwasserstoff ausgefällt werden. War ein nicht genügend grosser Ueberschuss von Salpetersäure vorhanden, so kann die Flüssigkeit salpetersaures Zinnoxydul enthalten, welches durch Schwefelwasserstoff braun gefällt wird; erhitzt man eine solche Lösung unter Zusatz von etwas concentrirter Salpetersäure zum Kochen, so entsteht ein Niederschlag von Metazinnsäurehydrat.

[2]) Enthielt der ursprüngliche Niederschlag nur Oxalsäure, aber keine Phosphorsäure bez. Borsäure, so kann man ihn auch von derselben einfach durch gelindes Glühen befreien, den Rückstand durch Digestion mit concentrirter Salzsäure bei 40°—50° lösen und nun mit Salmiak und Ammoniak fällen. Thonerde etc. fällt aus, die alkalischen Erden bleiben gelöst und können wie unten angegeben nachgewiesen werden.

löst ihn in Salzsäure, kocht, um die Kohlensäure zu verjagen, setzt Salmiak hinzu und fällt mit Ammoniak. Der Niederschlag von Thonerde, Eisenoxyd und Chromoxyd (bez. einer kleinen Menge Mangan) untersucht man dann nach A), das Filtrat nach IV., V. und VI.

IV. Fällung mit Schwefelammonium.

Die vom Ammoniakniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit bringt man in ein Kölbchen, setzt Schwefelammonium in geringem Ueberschusse zu, füllt bis zum Halse mit Wasser und lässt *gut verstopft* stehen, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat. Ist dieser *rein weiss*, so ist nur Zink, eventuell mit wenig Mangan vorhanden; ist er *fleischfarben*, so ist nur Mangan, eventuell mit etwas Zink anwesend; ist er *graulich* bis *schwarz*, so sind auch Kobalt und Nickel zugegen; letzteres verräth sich in der Regel schon durch die *kaffeebraune* Farbe der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit. Der Niederschlag wird erst durch Decantiren, dann auf dem Filter mit schwefelammoniumhaltigen Wasser völlig ausgewaschen und dann in der Kälte mit einem Gemisch von 1 Vol. conc. Salzsäure und 3—4 Vol. Schwefelwasserstoffwasser übergossen: *Zink* und *Mangan lösen* sich, *Kobalt* und *Nickel* bleiben ungelöst.

a) Die abfiltrirte *Lösung* wird bis zur völligen Austreibung des Schwefelwasserstoffs gekocht, dann lässt man erkalten und setzt Natronlauge im Ueberschusse zu: **Mangan** wird als weisser, an der Luft allmählich sich *braunfärbender* Niederschlag erhalten, **Zink** dagegen geht in die alkalische Lösung und kann aus dieser durch Schwefelwasserstoff als *weisses* Schwefelzink gefällt werden.

b) Der *schwarze Rückstand* wird in Königswasser gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade fast zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit kohlensaurem Natron gefällt und der Niederschlag in Essigsäure gelöst; setzt man nun eine concentrirte, mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung von salpetrigsaurem Kali in nicht zu geringer Menge hinzu, so fällt allmählich (am besten bei 39^0—40^0) alles **Kobalt** als *gelber pulvriger Niederschlag* aus. Nach mehrstündigem Stehen überzeugt man sich durch erneuten Zusatz von etwas salpetrigsaurem Kali, dass alles Kobalt gefällt ist, filtrirt ab und setzt zum Filtrate Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaction, wodurch etwa anwesendes **Nickel** als *apfelgrünes Oxydulhydrat* gefällt wird.

V. Fällung mit kohlensaurem Ammon.

Das Filtrat vom Schwefelammoniumniederschlage wird eingedampft, bis das Schwefelammonium und das überschüssige Ammoniak verjagt sind (war die Flüssigkeit durch gelöstes Schwefelnickel

bräunlich gefärbt, so scheidet sich dieses nach dem Ansäuern mit Essigsäure beim Eindampfen als schwärzlicher Niederschlag ab, der abfiltrirt und vor dem Löthrohre untersucht werden kann), versetzt mit etwas überschüssigem kohlensaurem Ammon und etwas Ammoniak und lässt den Niederschlag bei 40°—50° sich vollkommen klar absetzen. Derselbe kann die kohlensauren Salze von Baryt, Strontian und Kalk enthalten; er wird auf dem Filter gesammelt, gut ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung durch Eindampfen von dem grössten Theile der überschüssigen Säure befreit.

Zu einer kleinen Probe dieser concentrirten Lösung setzt man 2—3 Vol. gesättigtes Gypswasser: entsteht *sofort* ein Niederschlag, so ist **Baryt**, möglicherweise auch Strontian und Kalk zugegen; entsteht der Niederschlag erst *nach einigen Minuten*, so ist nur **Strontian**, daneben vielleicht auch Kalk vorhanden, und wenn auch nach längerem Stehen *kein Niederschlag* ausfällt, so ist nur **Kalk** zugegen.

Ist nun in der Probe ein Niederschlag sofort oder nach einiger Zeit entstanden, so dampft man die übrige Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne und übergiesst den Rückstand mit 90—96 proc. Alkohol, welcher **Chlorbaryum** *ungelöst* lässt, *Chlorstrontium* und *Chlorcalcium* dagegen leicht auflöst. Man filtrirt ab, verjagt den Alkohol durch Abdampfen im Wasserbade, übergiesst den *alkoholfreien* Rückstand mit conc. Salpetersäure im starken Ueberschusse und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Hierdurch werden die Chloride in Nitrate verwandelt, von denen man eine ganz kleine Probe in wenig Wasser löst und mit Silberlösung auf Chlor prüft; ist solches noch vorhanden, so muss das Eindampfen mit Salpetersäure wiederholt werden, bis der Rückstand *chlorfrei* ist. Dann behandelt man die trockenen, von überschüssiger Säure freien Nitrate in der Hitze mit starkem Alkohol, welcher den *salpetersauren* **Kalk** *leicht auflöst*, den *salpetersauren* **Strontian** dagegen *nicht;* ersterer bleibt beim Verdampfen der alkoholischen Lösung zurück. Um aber völlig sicher zu gehen, darf man nicht unterlassen, jeden in Alkohol unlöslichen Rückstand zu prüfen, ob er wirklich Chlorbaryum, bez. salpetersaurer Strontian ist; erhitzt man nämlich wasserhaltiges Chlorcalcium zu stark, so giebt es etwas Salzsäure ab, wird basisch und löst sich nicht mehr völlig in starkem Alkohol auf, und ferner, wenn man das Chlorbaryum nicht völlig durch den starken Alkohol abscheidet, so erhält man bei der Behandlung mit Salpetersäure salpetersauren Baryt, welcher wie das Strontiansalz in Alkohol unlöslich ist.

VI. Prüfung auf Magnesia; Abscheidung derselben.

Eine kleine Probe der von den alkalischen Erden abfiltrirten Flüssigkeit versetzt man mit $^1/_2$—1 Vol. Ammoniak und dann mit

etwas phosphorsaurem Natron; ein sofort oder nach einiger Zeit entstehender *krystallinischer*[1]) *Niederschlag* zeigt dann die Anwesenheit von **Magnesia** an.

Man dampft nun die übrige Menge der Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur völligen Trockne ab und erhitzt den trockenen Rückstand in einem Platin- oder Porzellanschälchen vorsichtig zum kaum sichtbaren Glühen, bis die Ammonsalze sich völlig verflüchtigt haben. Hinterbleibt hierbei (wenn keine Magnesia gefunden worden war) *kein Rückstand*, so sind auch *keine fixen Alkalien* anwesend, und man hat nur noch zu prüfen, ob Ammoniak in der ursprünglichen Substanz vorhanden ist (s. u. VIII.). Hatte man hingegen Magnesia gefunden, so hinterbleibt beim Glühen natürlich ein Rückstand, und dieser kann ausser der Magnesia auch noch Kali und Natron enthalten. Um diese aufsuchen zu können, muss man zunächst die Magnesia abscheiden, zu welchem Zwecke man den Rückstand mit Wasser kocht, worin er sich zum grössten Theile auflöst, und dann Barytwasser zusetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht; man kocht wieder auf, filtrirt den Niederschlag ab, fällt den Baryt mit kohlensaurem Ammon völlig aus, filtrirt wieder ab, dampft nach Zusatz von etwas Salmiak zur Trockne und glüht den Rückstand gelinde, wobei etwa vorhandenes Kali und Natron als Chlormetalle zurückbleiben. Da der Rückstand häufig noch Spuren von Baryt enthält, löst man ihn zweckmässig nochmals in wenig Wasser auf, setzt ein paar Tropfen kohlensaures Ammon hinzu und verfährt wie oben angegeben; der jetzt bleibende Glührückstand ist rein.

VII. Prüfung auf Kali und Natron.

Um in dem wie angegeben von Magnesia befreiten Rückstande *Kali* und *Natron* nachzuweisen, genügt es in der Regel, eine kleine Probe desselben an der völlig (bis zum Aufhören des Leuchtens der Flamme) ausgeglühten Oese eines Platindrahtes zu befestigen und vorsichtig in den unteren Theil des äusseren Mantels der nicht leuchtenden Gasflamme zu bringen. Wird die Flamme *rein blauviolett* gefärbt, so ist nur **Kali** zugegen; ist die Flammenfärbung *röthlich violett* mit *gelblichem Rande*, so ist *viel Kali* und *wenig Natron* vorhanden; und ist sie endlich *intensiv gelb*, so ist **Natron** zugegen, aber möglicherweise auch Kali, dessen Flammenfärbung durch die des Natrons verdeckt wird und erst durch ein blaues (Kobalt-)Glas hindurch gesehen werden kann; sie erscheint unter diesen Umständen *roth*. Da schon ein Gemenge von 1 Thl. Chlor-

[1]) Ist der Niederschlag flockig, *amorph* oder mit solchen Flocken untermengt, so enthält derselbe noch Baryt, Strontian oder Kalk, und beweist, dass die Fällung mit kohlensaurem Ammon nicht vollständig war; diese muss alsdann wiederholt werden.

natrium mit 3 Thl. Chlorkalium die Flamme intensiv gelb färbt, so darf man nie unterlassen, diese durch ein Kobaltglas zu betrachten.

Auf nassem Wege kann man selbst noch sehr kleine Mengen Kali neben viel Natron nachweisen, indem man den erwähnten Rückstand mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser versetzt, längere Zeit umrührt und einen Tropfen der erhaltenen concentrirten Lösung auf einem Uhrglase mit einem Tropfen Weinsäure vermischt; entsteht sofort oder beim Reiben mit einem Glasstabe ein *krystallinischer Niederschlag*, so ist **Kali** vorhanden. Entsteht derselbe nicht, so kann man ihn häufig noch hervorrufen, indem man die äusserste Spitze des Glasstabes in *Natronlauge* taucht und das anhaftende Tröpfchen mit der Probe zusammenreibt (die Flüssigkeit muss hierbei aber *sauer* bleiben). Statt der Weinsäure kann man auch eine concentrirte Lösung von Natriumbitartrat benutzen.

Um kleine Mengen Natron neben viel Kali nachzuweisen, versetzt man die Lösung der Chloride mit *überschüssigem* Platinchlorid, dampft auf dem Wasserbade so weit wie möglich ein und übergiesst den Rückstand nach dem Erkalten mit einer Mischung von 3 Vol. absolutem Alkohol und 1 Vol. Aether, rührt einige Zeit um, filtrirt durch ein trocknes Filter, wäscht den Rückstand mit dem genannten Gemisch etwas aus und verdampft die alkoholisch-ätherischen Lösungen bei gelinder Wärme unter Zusatz von etwas Wasser. Der möglichst trockne Rückstand wird dann in einem Platintiegel allmählich zum gelinden Glühen erhitzt, wobei man zuletzt eine kleine Menge *vollkommen reiner* Oxalsäure zusetzt und wieder glüht; das zurückbleibende Platin enthält eventuell das **Chlornatrium**, welches man durch Wasser ausziehen und durch Verdampfen dieser Lösung (welche farblos sein muss) im festen Zustande erhalten kann; man prüft es dann noch in der Flamme.

VIII. Prüfung auf Ammoniak.

Man hat nun nur noch nöthig, die zur Untersuchung vorliegende Substanz auf *Ammoniak* zu untersuchen. Zu diesem Zwecke versetzt man die ursprünglich erhaltene Lösung (oder auch die feste Substanz) in einem kleinen Bechergläschen mit verdünnter *kalter* Natronlauge im Ueberschusse und bedeckt das Gläschen sofort mit einem Uhrglase, auf dessen unterer Fläche man ein kleines Stückchen rothes Lackmuspapier mit einem Tröpfchen Wasser befestigt hat. Ist **Ammoniak** vorhanden, so wird das Papier in kurzer Zeit *gebläut;* lüftet man das Glas vorsichtig am Rande, so kann man auch den Geruch des Gases wahrnehmen, und durch Einführen eines mit Essigsäure benetzten Glasstabes weisse Nebel darin erzeugen. —

In den meisten Fällen ist jetzt die Untersuchung auf Basen als beendet anzusehen, in gewissen dagegen nicht. Ist nämlich Eisen gefunden worden, so muss man sich durch besondere Versuche mit der ursprünglichen Substanz vergewissern, ob dasselbe als Oxydul- oder als Oxydsalz, bez. in beiden Formen darin enthalten war, da ja im Laufe der Analyse erst alles Oxyd (durch den H_2S) in Oxydul und dann dieses wieder in Oxyd übergeführt wurde.[1]) Desgleichen hat man zu berücksichtigen, dass Quecksilberoxydul, Zinnoxydul und arsenige Säure durch Behandlung mit conc. Salpetersäure oder Königswasser höher oxydirt werden.

B) Untersuchung auf Säuren.

Das Ergebniss, welches die Untersuchung auf Basen geliefert hat, ist in den meisten Fällen auch von Wichtigkeit für die Entscheidung der Frage, welche Säuren vorhanden sind oder sein können. Denn da die meisten Säuren mit gewissen Basen Salze bilden, welche in Wasser nicht oder nur schwer, in Säuren aber leicht oder ebenfalls schwer oder gar nicht löslich sind, so kann man aus den Löslichkeitsverhältnissen der ursprünglichen Substanz und aus der Natur der gefundenen Basen meist schon mit Sicherheit schliessen, welche Säuren zugegen sein können und welche nicht. Nur wenn man ausschliesslich Alkalien als Basen gefunden hat, muss man bei der Untersuchung auf alle Säuren Rücksicht nehmen; ausserdem ist zu beachten, dass einige wenige Säuren (Arsen, Chrom) schon bei der Untersuchung auf Basen gefunden werden. Die Kenntniss der allgemeinen Löslichkeitsverhältnisse der Salze ist demnach von grösster Wichtigkeit; die folgende kurze Zusammenstellung wird dem Anfänger die Uebersicht darüber erleichtern.

1) *Säuren, deren neutrale Salze sämmtlich in Wasser löslich sind:* Chlorsäure; salpetrige und Salpetersäure; Essigsäure; Ameisensäure. Schwer löslich in Wasser sind: chlorsaures Kali, salpetrigsaures Silber, sowie die Silber- und Quecksilberoxydulsalze von Essig- und Ameisensäure; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren einige basische Salze der Salpetersäure und Essigsäure mit schweren Metalloxyden; einige salpetrigsaure Doppelsalze.

2) *Säuren, welche einzelne unlösliche neutrale Salze bilden:* Schwefelsäure (Ba, Sr, Ca, Pb); Fluorwasserstoff (Ca, Sr, Ba, Mg, Pb, Cu); Chlorwasserstoff (Ag, Hg_2, Pb; basisch Bi, Sb); Bromwasserstoff (ebenso wie Cl); Jodwasserstoff (wie Cl und Br, ausser-

[1]) In Silikaten, welche durch Kochen mit Säuren nicht zersetzt werden, kann man Eisenoxydul nachweisen, indem man das höchst feingepulverte Mineral mit einem Gemenge von 3 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 200° — 210° erhitzt und die erhaltene Lösung direct auf Eisenoxydul, bez. -oxyd prüft.

dem Cu_2, Hg); Cyanwasserstoff (Schwermetalle, ausser Hg; viele Doppelsalze mit Alkalicyaniden aber löslich); unterschweflige Säure (Ba, Schwermetalle, diese bilden aber mit den Alkalisalzen lösliche Doppelsalze); Weinsäure; Citronensäure.

3) *Säuren, welche ausser mit den Alkalien gar keine oder nur einzelne lösliche neutrale Salze bilden:* Kohlensäure; Kieselsäure; Phosphorsäure; arsenige und Arsensäure; Oxalsäure (einige Alkalidoppelsalze sind löslich); Borsäure; schweflige Säure; Chromsäure (löslich: Mg, Ca, Zn, Mn); Schwefelwasserstoff (Ba, Sr, Ca löslich, ebenso Sulfosalze von Sn, Sb, As, Au, Pt mit alkalischer Basis).

Manche der in vorstehender Uebersicht als unlöslich bezeichneten Salze sind in Wasser nur sehr schwer löslich (z. B. $PbCl_2$, PbJ_2, $PbBr_2$, $CaSO_4$, BaF_2), die allermeisten derselben sind in Säuren mehr oder weniger leicht löslich, und nur wenige in Säuren nicht oder fast nicht löslich (z. B. $BaSO_4$, AgCl, AgBr, AgJ).

Man sieht nun leicht, welche Schlüsse man aus der Untersuchung auf Basen für die Säuren ziehen kann. Gesetzt, man hätte in einer in Wasser *leicht löslichen* Substanz Baryt gefunden, so kann weder Schwefelsäure, noch Kohlensäure, Chromsäure, Oxalsäure, Fluor etc. vorhanden sein (Phosphorsäure und Arsensäure nur, wenn die Lösung sauer ist); dagegen hat man auf Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure, Chlorsäure, Essigsäure etc. zu fahnden. War die Substanz dagegen in Wasser *nicht*, *wohl aber in Säuren leicht* löslich, und hat man Baryt gefunden, so ist Chlor, Brom, Jod, Fluor, Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorsäure, Essigsäure, Ameisensäure nicht vorhanden, während auf Kohlensäure, Oxalsäure, Phosphorsäure etc. Rücksicht zu nehmen ist.

Einen eigentlichen systematischen Gang zur Auffindung der Säuren, ähnlich demjenigen zur Auffindung der Basen giebt es nicht; ein solcher ist aber auch nicht nöthig, da man es in den meisten Fällen nur mit einer beschränkten Anzahl Säuren zu thun hat, über deren Natur ausserdem noch die vorhandenen Basen einen gewissen Aufschluss gewähren. Man ist demnach darauf angewiesen, auf die möglicherweise vorhandenen Säuren einzeln zu prüfen, wobei besonders folgende Punkte zu berücksichtigen sind.

1) Wenn die vorhandenen Basen auf die anzustellenden Reactionen störend einwirken können, so sind dieselben vorher zu entfernen, Würde man z. B. zu einem Silbersalze Chlorbaryum als Reagens auf die Säure hinzufügen, so würde man natürlich einen weissen Niederschlag erhalten und zwar von Chlorsilber; man müsste in diesem Falle also entweder salpetersauren Baryt anstatt des Chlorbaryums als Reagens verwenden, oder erst das Silber aus der Lösung entfernen. In den meisten Fällen kann man die störenden Basen durch Kochen mit überschüssigem kohlensaurem Natron abscheiden; man filtrirt dann von dem Niederschlage ab, neutralisirt den grössten Theil des Filtrates *genau* mit

verdünnter Salpetersäure und vertreibt die Kohlensäure durch kurzes Kochen; den kleineren Theil benutzt man zu einer Probe auf Salpetersäure. In gewissen Fällen ist es jedoch zweckmässiger, anders zu verfahren; Cyanquecksilber z. B. muss in wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff zerlegt werden, damit man das Cyan darin nachweisen kann.

2) Man stelle die Reactionen mit den Gruppenreagentien (s. unten) womöglich in *neutraler* Lösung an, da gar viele der zu erwartenden Niederschläge in Säuren löslich sind, und beachte, dass gewisse neutrale und selbst theoretisch saure Salze der Alkalien (z. B. Na_2CO_3, Na_2HPO_4, Na_2HAsO_4) auf Lackmus alkalisch reagiren.

3) Die mit den Gruppenreagentien erhaltenen Niederschläge sind sorgfältig auf Löslichkeit, Farbe und amorphe oder krystallinische Beschaffenheit zu untersuchen. Die Prüfung eines Niederschlages auf seine Löslichkeit in Säuren[1]) kann man meist unmittelbar in der Flüssigkeit, in welcher er entstanden, vornehmen, doch darf man bei Gegenwart von Silber, Blei oder Quecksilberoxydul nicht Salzsäure dazu benutzen (welche unlösliches Chlorsilber etc. erzeugen würde), sondern nur verdünnte Salpetersäure. Will man aber einen Silberniederschlag auf seine Löslichkeit in Ammoniak prüfen, so muss man denselben, falls durch Ammoniak fällbare Substanzen vorhanden sind, erst abfiltriren und auswaschen, bevor man ihn mit dem Ammoniak zusammenbringt.

Als Gruppenreagentien für die Säuren benutzt man Chlorbaryum (oder salpetersauren Baryt), essigsaures Blei und salpetersaures Silber. Dieselben zeigen gegenüber den Lösungen der *neutralen* Alkalisalze der wichtigsten Säuren folgendes Verhalten.

A) Durch *Chlorbaryum* werden gefällt:

Schwefelsäure weiss, feinpulvrig, in Wasser und verdünnten Säuren nicht, in heissen, stärkeren Mineralsäuren etwas löslich.

Unterschweflige Säure weiss, pulvrig bis krystallinisch, in viel Wasser löslich.

Schweflige Säure weiss, in verdünnter Salzsäure leicht löslich.

Phosphorsäure weiss, flockig, in verdünnter Salzsäure leicht löslich.

Arsenige Säure weiss, flockig, in verdünnter Salzsäure leicht löslich.

Arsensäure weiss, flockig, in verdünnter Salzsäure leicht löslich.

---

[1]) Ob sich aus einem gemengten Niederschlage (z. B. Baryumsulfat mit wenig Baryumphosphat) ein Theil durch Säuren ausziehen lässt, erfährt man am sichersten dadurch, dass man die saure Lösung filtrirt und das *klare* Filtrat vorsichtig mit Ammoniak *neutralisirt;* entsteht hierbei eine Trübung oder ein Niederschlag, so hatte sich ein Theil des ursprünglichen Niederschlages in der Säure gelöst.

Kohlensäure weiss, flockig, in verdünnter Salzsäure leicht löslich (unter Aufbrausen).

Oxalsäure weiss, pulvrig, in verdünnter Salzsäure leicht löslich.

Borsäure weiss, flockig, in Wasser wenig, in Salmiak leicht löslich.

Kieselsäure weiss, flockig, in verdünnter Salzsäure löslich.

Kieselflusssäure weiss, pulvrig, in Wasser sehr wenig, in verdünnter Salzsäure etwas mehr löslich.

Chromsäure gelb, pulvrig, in verdünnter Salzsäure löslich.

Weinsäure weiss, flockig, wird beim Stehen krystallinisch, in Wasser wenig, in Salzsäure leicht löslich.

Citronensäure weiss, flockig, wird beim Stehen krystallinisch, in Wasser wenig, in Salzsäure leicht löslich.

B) Durch *essigsaures Blei* werden gefällt:

Schwefelsäure weiss, pulvrig, in verdünnter Salpetersäure wenig löslich.

Unterschweflige Säure weiss, wird beim Kochen grau bis schwärzlich.

Schweflige Säure weiss, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich.

Phosphorsäure weiss, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich.

Arsenige Säure weiss, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich.

Arsensäure weiss, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich.

Kohlensäure weiss, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich (unter Aufbrausen).

Oxalsäure weiss, pulvrig, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich.

Borsäure weiss, pulvrig, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich.

Kieselsäure weiss, flockig.

Chromsäure gelb, pulvrig, in viel Salpetersäure löslich, wird mit wenig Natronlauge erwärmt roth.

Chlorwasserstoff weiss, flockig, wird beim Stehen krystallinisch, in viel Wasser löslich.

Bromwasserstoff weiss, flockig, wird beim Stehen krystallinisch, in viel Wasser löslich.

Jodwasserstoff gelb[1]), krystallisirt aus heissem Wasser in goldglänzenden Blättchen.

Cyanwasserstoff weiss, in verdünnter Salpetersäure löslich.

Schwefelwasserstoff schwarz, in kalten verdünnten Säuren unlöslich.

Weinsäure weiss, krystallinisch, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich.

Citronensäure weiss, krystallinisch, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich.

---

[1]) Wird durch überschüssiges, essigsaures Bleioxyd schnell weissgelb.

C) Durch *salpetersaures Silber* werden gefällt:

Unterschweflige Säure weiss, der Niederschlag wird bald gelb, braun, endlich schwarz.

Schweflige Säure weiss, körnig, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich.

Phosphorsäure gelb, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich, ebenso in Ammoniak.

Arsenige Säure gelb, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich, ebenso in Ammoniak.

Arsensäure braunroth, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich, ebenso in Ammoniak.

Kohlensäure gelblich weiss, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich (unter Aufbrausen), ebenso in Ammoniak.

Oxalsäure weiss, körnig, in verdünnter Salpetersäure schwer löslich, leicht in Ammoniak.

Borsäure weiss, in verdünnter Salpetersäure, sowie in Ammoniak leicht löslich, aus stark verdünnten Lösungen braun (Ag_2O).

Kieselsäure gelblich weiss, in verdünnter Salpetersäure löslich, ebenso in Ammoniak.

Chromsäure dunkelroth, körnig, in verdünnter Salpetersäure löslich, ebenso in Ammoniak.

Chlorwasserstoff weiss, käsig, färbt sich am Licht violett, in verdünnter Salpetersäure nicht, in Ammoniak leicht löslich.

Bromwasserstoff schwach gelblich weiss, in verdünnter Salpetersäure nicht, in Ammoniak schwer löslich.

Jodwasserstoff gelblich, in verdünnter Salpetersäure, sowie in Ammoniak unlöslich, wird mit letzterem heller.

Cyanwasserstoff weiss, käsig, in verdünnter Salpetersäure nicht, in Ammoniak leicht löslich.

Schwefelwasserstoff schwarz, in kalter verdünnter Salpetersäure unlöslich.

Ameisensäure[1]) weiss, körnig, in viel Wasser löslich, zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung von Silber.

Essigsäure[1]) weiss, krystallisirt aus heissem Wasser in gezackten Blättern.

Weinsäure weiss, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich.

Citronensäure weiss, pulvrig, in kochendem Wasser, sowie in verdünnter kalter Salpetersäure löslich.

D) Durch *keines der Gruppenreagentien* werden gefällt:

Salpetersäure, *Chlorsäure* (*Ameisensäure* und *Essigsäure* in verdünnteren Lösungen).

Gewisse Säuren können nicht nebeneinander in (namentlich sauren) Lösungen bestehen, z. B. Schwefelwasserstoff (lösliche Sul-

---

[1]) Nur aus concentrirten Lösungen.

fide) und Chromsäure, Weinsäure und Chromsäure, was wohl zu beachten ist. Die einzelnen Säuren sucht man zweckmässig folgendermaassen auf, wobei der Einfachheit halber vorausgesetzt werde, dass sie in Form neutraler Alkalisalze vorliegen.

1) Eine *gelbe* (oder *rothe*) Farbe der Lösung deutet auf **Chromsäure.** Bei Zusatz von *Salzsäure* geben sich zu erkennen: **Kohlensäure** (durch Aufbrausen[1]), Gas geruchlos, fällt Kalkwasser); **Schwefelwasserstoff** (in concentrirteren Lösungen durch Aufbrausen, Gas riecht nach faulen Eiern, bräunt Bleipapier); **schweflige Säure** (in concentrirten Lösungen durch Aufbrausen, Gas riecht stechend und erstickend); **salpetrige Säure** (in concentrirten Lösungen durch Aufbrausen, Gas wird an der Luft braunroth); **unterschweflige Säure** (zerfällt in Schwefel und schweflige Säure); **Cyanwasserstoff** (durch den Geruch); *Kieselsäure* und die *Säuren des Arsens* werden bei Aufsuchung der Basen gefunden.

2) Einen Theil der Lösung fällt man mit *Chlorbaryum* völlig aus, wäscht den Niederschlag gut aus und behandelt ihn mit verdünnter *Salzsäure;* **schwefelsaurer** Baryt (**Kieselfluorbaryum**) bleiben ungelöst; die vom Niederschlage abfiltrirte Lösung wird zur Vertreibung der Kohlensäure und schwefligen Säure gekocht, dann wieder (eventuell nach Fällung der Säuren des Arsens durch Schwefelwasserstoff) mit *Ammoniak* neutralisirt, wodurch *phosphorsaurer*, *oxalsaurer*, *borsaurer* Baryt und *Fluorbaryum* ausgefällt werden; der Niederschlag wird nach der oben (S. 107) angegebenen Methode untersucht. Man versäume nicht, vor Aufsuchung der Phosphorsäure jede Spur Arsen mit Schwefelwasserstoff abzuscheiden!

3) Einen anderen Theil der Lösung prüft man mit Natronlauge, Eisenvitriol und Salzsäure auf **Cyanwasserstoff;** ist solcher vorhanden, so destillirt man die *verdünnte*, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung bis alle Blausäure ausgetrieben ist, und fällt hierauf mit *salpetersaurem Silber* unter Zusatz von verdünnter reiner Salpetersäure aus. Der weisse bis gelbe Niederschlag enthält *Chlor-*, *Brom-* und *Jodsilber* (hat man, wegen Abwesenheit von Blausäure, nicht mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, so kann er auch *Schwefelsilber*, aus löslichen Sulfiden oder unterschwefligsauren Salzen stammend, enthalten; er ist dann schwarz); man behandelt ihn mit metallischem Zink und ein paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure, wobei sich metallisches Silber ausscheidet und die Halogene mit Zink verbunden sich lösen. Aus dieser sauren Lösung scheidet man zunächst das **Jod** durch vorsichtigen Zusatz einer verdünnten Lösung von Natriumnitrit aus und entfernt dasselbe durch Kochen (*violette* Dämpfe) oder durch

[1]) Sehr kleine Mengen erzeugen in der Kälte kein Aufbrausen, sondern bleiben in der Flüssigkeit gelöst; in diesem Falle kann man die Lösung vor dem Zusatze der Salzsäure bis zum Kochen erhitzen, vom Feuer nehmen und nun ansäuern, worauf die Gasentwicklung eintritt.

wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform, welches sich veilchenblau oder bei Spuren Jod licht hyazinthroth färbt. Nach Entfernung des Jodes prüft man einen Theil der Lösung durch Zusatz von wenig Chlorwasser auf **Brom** (gelbrothe Färbung, geht beim Schütteln mit Aether in diesen über); den Rest der Flüssigkeit fällt man mit schwach überschüssigem kohlensaurem Natron aus, dampft das Filtrat völlig zur Trockne ab, schmilzt es mit etwas Kaliumbichromat zusammen und erhitzt die erkaltete Schmelze mit concentrirter Schwefelsäure. Die entweichenden rothen Dämpfe fängt man in Wasser auf und setzt zu der gelbbraunen Lösung Ammoniak im Ueberschusse hinzu; ist **Chlor** vorhanden, so wird sie *hellgelb*, ist nur *Brom* vorhanden, so wird sie unter Gasentwicklung *farblos*.

Enthielt der Silberniederschlag kein Schwefelsilber, so kann man demselben durch *verdünntes* Ammoniak zuerst das *Chlorsilber* entziehen und dieses im Filtrate durch Zusatz von etwas Bromkalium (Niederschlag von Bromsilber) nachweisen; ist das Chlorsilber entfernt, so kann man das *Bromsilber* durch *concentrirtes* Ammoniak lösen und im Filtrate durch Jodkalium erkennen; *Jodsilber* bleibt ungelöst zurück. Auch kann man das *Jod* in der ursprünglichen Lösung durch Natriumnitrit und verdünnte Schwefelsäure unmittelbar nachweisen; *Stärkekleister* wird durch das ausgeschiedene Jod *gebläut*.

Auf die *übrigen Säuren* prüft man durch Anstellung der früher angegebenen Reactionen.

Anhang. Reactionen der selteneren Elemente.

In diesem Abschnitte sollen kurz die wichtigsten Reactionen der selteneren Elemente angeführt werden; die Reihenfolge ist mit Rücksicht auf die analytischen Gruppenniederschläge, in denen diese Elemente enthalten sein können, bestimmt worden.

I. Durch Salzsäure fällbare Elemente.

1) **Thalliumoxydul:** Tl_2O. Dasselbe löst sich in Wasser mit stark alkalischer Reaction, das Carbonat ist ebenfalls in Wasser löslich. Aus den löslichen Salzen fällt *Salzsäure* weisses, in Wasser schwer lösliches *Chlorür:* $TlCl$; *Jodkalium* fällt fast ganz unlösliches, hellgelbes *Jodür:* TlJ; *Platinchlorid* fällt orangegelbes, sehr schwer lösliches *Thalliumplatinchlorür:* $PtTl_2Cl_6$. *Schwefelwasserstoff* fällt *saure* Lösungen nicht, *Schwefelammonium* fällt schwarz, vollständig; das Tl_2S ist in verdünnter Salpetersäure leicht, in Salzsäure schwerer löslich. *Zink* fällt metallisches Thallium. Die Thalliumverbindungen färben die Bunsenflamme prachtvoll *grün* (eine einzige Linie im Spektrum; s. die Tafel).

2) **Wolframsäure:** WO_3. Wird aus den alkalischen Lösungen durch *Salzsäure* oder *Salpetersäure* als weisses, im Ueberschusse *unlösliches* Hydrat gefällt, welches beim Kochen, bez. Eindampfen *gelb* und wasserfrei wird. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* fällen die alkalischen Lösungen nicht, färben sie aber braun; Salzsäure fällt aus dieser Lösung *braunes*, in reinem Wasser etwas lösliches *Schwefelwolfram:* WS_3. Mit *Zinnchlorür* oder *Zink* und *Salzsäure* erhitzt giebt die Wolframsäure *schön blaue* Lösungen. *Phosphorsalz* löst Wolframsäure in der *Oxydationflamme* klar und farblos, die Perle wird in der *Reductionsflamme blau*, bei Zusatz von etwas Eisenvitriol *blutroth.*

3) **Molybdänsäure:** MoO_3. Die durch *Salz-* oder *Salpetersäure* gefällte Säure *löst* sich im Ueberschusse derselben *leicht* auf; die Lösungen werden durch *Zink* unter Reduction erst *blau*, dann *grün*, zuletzt *schwarz*, wobei Oxydul ausfällt. Durch *Schwefelwasserstoff* werden die sauren Lösungen erst *blau* gefärbt, bei langem Einleiten aber völlig *braunschwarz* (MoS_3) gefällt; der Niederschlag ist in Schwefelammonium *löslich*, wird durch HCl wieder ausgefällt. *Phosphorsalz* löst in der *Oxydationsflamme* heiss gelbgrün, kalt fast farblos, wird in der *Reductionsflamme* heiss schmutzig, kalt schön grün.

4) **Niobsäure:** Nb_2O_5, wird aus alkalischen Lösungen durch HCl als *weisses*, im Ueberschusse *unlösliches* Hydrat gefällt; wird durch *Zink und Salzsäure* erst *blau*, dann *braun* gefärbt. *Phosphorsalz* löst in der *Oxydationsflamme farblos*, in der *Reductionsflamme* wird die Perle *violett, blau* oder *braun*, bei Eisenvitriolzusatz *roth.*

5) **Tantalsäure:** Ta_2O_5, ist der vorigen sehr ähnlich, das Hydrat löst sich aber in überschüssiger Salzsäure zu einer opalisirenden Flüssigkeit, welche durch *Zink* nicht oder nur sehr schwach gebläut wird. *Phosphorsalz* löst in der Oxydationsflamme zur farblosen Perle, die auch in der Reductionsflamme so bleibt. — Beide Säuren werden aus sauren Lösungen durch Ammoniak oder Schwefelammonium als saure Ammonsalze gefällt.

II. Durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbare Elemente.

a) Die Sulfide derselben sind in Schwefelammonium unlöslich.

6) **Palladiumoxydul:** PdO. Die Lösungen desselben in Säuren sind braun bis rothbraun, verdünnt gelb, werden durch *Schwefelwasserstoff schwarz* (PdS) gefällt; der Niederschlag ist in kochender Salzsäure löslich. *Jodkalium* fällt *schwarzes unlösliches Jodür* (PdJ_2); *Cyanquecksilber* fällt gelatinöses, *gelblich weisses* unlösliches Cyanür ($PdCy_2$), in Salzsäure und in Ammoniak löslich.

7) **Rhodiumsesquioxyd:** Rh_2O_3. Die Salze desselben sind rosenroth; *Schwefelwasserstoff* fällt langsam *braun*, ebenso *Schwefelammonium*. *Ammoniak* fällt nach einiger Zeit *gelb*.

8) **Rutheniumsesquioxyd:** Ru_2O_3. Seine Lösungen sind gelb, werden durch Kalilauge *schwarz* gefällt. *Schwefelwasserstoff* färbt nach einiger Zeit *lasurblau* und fällt dann *braun*.

9) **Ueberosmiumsäure:** OsO_4, ist in Wasser löslich, krystallinisch, äusserst flüchtig; der Dampf greift Augen, Nase und Lungen aufs Heftigste an. *Schwefelwasserstoff* fällt bei Gegenwart starker Mineralsäuren *braunschwarz*.

b) Die Sulfide derselben sind in Schwefelammonium löslich.

10) **Platinoxyd:** PtO_2, wird aus der salzsauren Lösung durch *Chlorkalium* oder *Chlorammonium* als *gelbes, in Octaëdern krystallisirendes Kalium-* bez. *Ammoniumplatinchlorid* ($2KCl.PtCl_4$, bez. $2AmCl.PtCl_4$) gefällt, welche in Wasser schwer, in Alkohol fast gar nicht löslich sind. *Schwefelwasserstoff* fällt langsam aber vollständig *schwarzbraunes* Platinsulfid: PtS_2.

11) **Iridiumoxyd:** IrO_2, wird aus der salzsauren *braunen* Lösung durch *Chlorkalium* und *Chlorammonium* als *schwarzrothes, krystallinisches Kalium-* bez. *Ammoniumiridiumchlorid* ($2KCl.IrCl_4$, $2AmCl.IrCl_4$) gefällt; *Schwefelwasserstoff* entfärbt die Lösung zunächst unter Schwefelabscheidung, fällt dann *braunes* Schwefeliridium.

12) **Goldoxyd:** Au_2O_3, wird aus der *gelben* salzsauren Lösung durch *Schwefelwasserstoff braun* gefällt; der Niederschlag löst sich in *gelben* Schwefelalkalien. *Eisenvitriol* fällt *metallisches Gold* als *braunes*, durch Druck Metallglanz annehmendes Pulver; *Oxalsäure* fällt beim Erhitzen *metallisches Gold* in *glänzenden Blättchen*. *Zinnchlorür*, welches *Zinnchlorid* enthält, fällt noch aus höchst verdünnten Goldlösungen einen *purpurrothen*, manchmal mehr violetten oder braunen Niederschlag (sog. *Goldpurpur*).

13) **Selenige** und **Selensäure:** SeO_2, SeO_3. *Erstere* giebt in salzsaurer Lösung mit *Schwefelwasserstoff* einen in der Kälte *gelben*, in der Wärme *rothgelben* Niederschlag; durch *schweflige Säure* wird *Selen* als *rother Niederschlag* gefällt. Neutrales selenigsaures Alkali giebt mit *Chlorbaryum* einen *weissen*, in Salzsäure löslichen Niederschlag. — *Selensäure* wird aus saurer Lösung weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch schweflige Säure gefällt; durch Kochen mit concentrirter *Salzsäure* wird sie unter *Chlorentwicklung* zu seleniger Säure reducirt. *Chlorbaryum* fällt aus neutralen und sauren Lösungen *weissen*, in *Wasser* und *verdünnten Säuren unlöslichen selensauren Baryt* ($BaSeO_4$). — Auf Kohle in der Reductionsflamme erhitzt entwickeln Selen und seine Verbindungen einen

charakteristischen Geruch nach *faulem Rettig;* bei Zusatz von Soda geben sie unter diesen Umständen *Hepar* (Natriumpolyselenid).

14) **Tellurige** und **Tellursäure:** TeO_2, TeO_3. Aus den salzsauren Lösungen fällt Schwefelwasserstoff einen *braunen* Niederschlag; *schweflige Säure* fällt besonders beim längeren Erhitzen *schwarzes metallisches Tellur. Tellursäure* wird durch Kochen mit concentrirter Salzsäure unter *Chlorentwicklung* zu telluriger Säure reducirt. *Tellurige Säure* wird aus alkalischer Lösung durch *Salzsäure weiss* gefällt; der Niederschlag löst sich in überschüssiger Salzsäure leicht auf. Metallisches Tellur löst sich in concentrirter Schwefelsäure oder concentrirter Kalilauge beim Erhitzen mit *violetter* Farbe auf.

III. Durch Ammoniak bei Gegenwart von Salmiak fällbare Elemente.

15) **Beryllerde:** BeO, wird aus den Lösungen ihrer Salze durch *Natronlauge, Ammoniak* oder *Schwefelammonium* als *weisses, flockiges Hydrat* gefällt; dasselbe ist in *Natronlauge* löslich, wird aus dieser Lösung durch *Salmiak* oder, nach stärkerer Verdünnung, durch *Kochen gefällt;* es löst sich auch in *kohlensaurem Ammon,* durch Kochen fällbar.

16) **Zirkonerde:** ZrO_2, wird durch *Natronlauge, Ammoniak* oder *Schwefelammonium* als *weisses, flockiges*, im Ueberschusse der Reagentien unlösliches Hydrat gefällt; *kohlensaures Ammon* fällt *weiss, flockig*, der Niederschlag löst sich im Ueberschusse, fällt durch Kochen wieder aus. *Oxalsäure* fällt ein *voluminöses Oxalat,* welches in Salzsäure, aber nicht in Oxalsäure löslich ist. *Schwefelsaures Kali* in concentrirter Lösung fällt ein *fast unlösliches Doppelsalz:* Kaliumzirkoniumsulfat.

17) **Thorerde:** ThO_2, verhält sich ähnlich wie Zirkonerde; der *Oxalsäureniederschlag* löst sich aber in Oxalsäure auf, und der Niederschlag von *Kaliumthoriumsulfat* leicht in verdünnter Salzsäure.

18) **Titansäure:** TiO_2, fällt beim Kochen ihrer stark verdünnten salz- oder schwefelsauren Lösung allmählich vollständig aus; der Niederschlag ist in verdünnten Säuren *unlöslich. Natronlauge, Ammoniak* oder *Schwefelammonium* fällen *weisses*, im Ueberschusse *unlösliches Titansäurehydrat. Zink* färbt die salzsaure Lösung der Titansäure unter Reduction zu Titansesquioxyd *blauviolett* bis *blau. Phosphorsalz* löst leicht zur farblosen (heiss gelben) Perle, die in der Reductionsflamme heiss gelb, während des Erkaltens röthlich, zuletzt violett wird, bei Gegenwart von Eisen braungelb bis braunroth.

19) Die Oxyde der Metalle der **Yttriumgruppe** werden aus ihren sauren Lösungen durch *Natronlauge, Ammoniak* oder *Schwefelammonium* als *Oxydhydrate*, bez. *basische Salze* gefällt, die im

Ueberschusse der Reagentien *unlöslich* sind; *Oxalsäure* fällt die in Wasser nicht, in Salzsäure (kalt) fast nicht löslichen *Oxalate. Schwefelsaures Kali* fällt aus concentrirten Lösungen Doppelsalze, welche in einer Lösung von schwefelsaurem Kali schwer löslich sind. Die Salze des *Erbiums* zeigen ein *Absorptionsspektrum*, die mit grünem Lichte glühende Erbinerde ein *Emissionsspektrum.*

20) Die Oxyde der Metalle der **Ceriumgruppe** verhalten sich gegen *Natronlauge*, *Ammoniak*, *Schwefelammonium*, *Oxalsäure* wie die Vorigen; die *Kaliumdoppelsulfate* sind aber in einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat *ganz unlöslich.* Die *Didymsalze* zeigen ein *Absorptionsspektrum.* Versetzt man eine *Ceroxydulsalzlösung* mit essigsaurem Natron und leitet *Chlorgas* ein, so fällt alles Cer als *hellgelbes Superoxyd* aus.

21) **Indiumoxyd:** In_2O_3, wird aus seinen Lösungen durch *Natronlauge* oder *Ammoniak* als *weisses*, im Ueberschusse *unlösliches Hydrat* gefällt; *kohlensaure Alkalien* fällen *weisses*, in kohlensaurem Ammon lösliches, durch Kochen wieder fällbares Carbonat. Gegen *Schwefelwasserstoff* verhalten sich Indiumlösungen ähnlich wie Zinklösungen; aus essigsaurer Lösung fällt *schön gelbes*, *schleimiges* Indiumsulfid, welches sich in heissem Schwefelammonium löst, beim Erkalten aber wieder *weiss* ausfällt. Die *Bunsenflamme* wird durch Indiumverbindungen *blauviolett* gefärbt, und zeigt im Spektrum *zwei blaue Linien* (s. die Spektraltafel).

22) **Uranoxyd:** UO_3, bildet grünlich gelbe Salze. *Schwefelammonium* fällt aus deren Lösungen einen *braunen*, in farblosem Schwefelammonium ein wenig mit schwarzer Farbe löslichen Niederschlag; er ist in Säuren leicht löslich, frisch gefällt auch in kohlensaurem Ammon, nach dem Kochen, wobei er sich zersetzt, nicht mehr. *Natronlauge* oder *Ammoniak* fällen *gelbe*, im Ueberschusse unlösliche Niederschläge von uransaurem Natron oder Ammon; *kohlensaure Alkalien* geben *gelbe*, im Ueberschusse leicht lösliche, durch Kochen fällbare Niederschläge von kohlensaurem Uranoxydalkali. In der *Phosphorsalz-* oder *Boraxperle* löst sich das Uranoxyd in der *Oxydationsflamme* mit *heiss gelber*, *kalt gelbgrüner*, in der *Reductionsflamme* mit *grüner* Farbe.

IV. Aus der Schwefelammoniumlösung durch Säuren fällbares Element.

23) **Vanadinsäure:** V_2O_5. *Schwefelwasserstoff* färbt die sauren gelben oder rothen Lösungen der Säure unter Reduction *blau; Schwefelammonium* färbt dieselben (und H_2S auch die alkalischen) *braun*, Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure fällen dann *braunes Schwefelvanadin. Zink* färbt die salzsaure Lösung der Vanadinsäure erst *blau*, zuletzt *blassviolett* oder *lavendelfarben*, worauf die

Lösung Lackmus *bleicht*. *Vanadinsaures Ammon* ist in gesättigter Salmiaklösung *unlöslich*. Die *Boraxperle* wird durch Vanadin in der *Oxydationsflamme farblos* bis *gelb*, in der *Reductionsflamme grün*.

V. Seltene Alkalimetalle.

24) **Lithion:** Li_2O. Dampft man die Lösung eines Lithionsalzes mit *phosphorsaurem Natron* und etwas *Natronlauge*, sodass die Flüssigkeit alkalisch bleibt, zur Trockne ein und nimmt den Rückstand mit verdünntem Ammoniak auf, so hinterbleibt krystallinisches, sehr schwerlösliches Lithionphosphat: $Li_3PO_4 + {}^1/_2 H_2O$. Die *Bunsenflamme* wird durch Lithionsalze *carminroth* gefärbt und zeigt im Spektrum eine sehr starke und schön *rothe* und eine schwächere gelbe Linie (s. die Spektraltafel).

25) **Caesion:** Cs_2O, und **Rubidion:** Rb_2O, verhalten sich dem Kali äusserst ähnlich; die *Chloroplatinate* sind aber noch schwerer löslich als Kaliumplatinchlorid. Aus stark salzsaurer Lösung werden beide durch *Zinnchlorid* als Doppelsalze gefällt, durch *Antimonchlorür* aber nur *Caesium*. Beide lassen sich am besten durch ihre charakteristischen Spektra erkennen (s. die Spektraltafel).

Register.